

# Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie

Herausgegeben  
von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft  
unter der Redaktion von

**Dr. W. Eitel**

Professor an der Technischen Hochschule  
Berlin-Charlottenburg

**Fünfzehnter Band**

**Zweiter Teil**

Mit 7 Abbildungen im Text

---

**Berlin W 35**

**Selbstverlag der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft e. V.**

Buchhändlerischer Vertrieb durch die Verlagsbuchhandlung Gustav Fischer in Jena

**1931**

Die wesentlichsten qualitativ bestimmenden Merkmale unserer neuesten

# Röntgenröhren für Feinstruktur- untersuchung sind:



Größte Strahlenintensität bei feinsten Ausblendung durch Anwendung eines Fokus nach dem Prinzip des bekannten Strichfokus nach Prof. Goetze.

Weitestgehende Betriebsrationalisierung durch gleichzeitiges Arbeiten mit 4 Kammern, ermöglicht durch Anordnung eines kreuzförmigen Brennfleckes („Kreuzfok“).

Die „Metalix“-Konstruktion der Röhren geben beste Gewähr für Schutz gegen biologische Schädigung durch ungewollte Röntgenstrahlen.

Die Anbringung eines Hochspannungsschutzes erfüllt auch diese letzte Forderung an Betriebssicherheit.

In allen einschlägigen Fragen stehen wir gern unverbindlich zur Verfügung.

**C. H. F. MÜLLER A. G.**  
**Hamburg-Fuhlsbüttel**



# Allgemeine Mineralogie und Kristallographie

## Kristallchemie

Von

V. M. Goldschmidt,  
Göttingen

### Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung . . . . .	73
II. Die Radien der Ionen und Atome in Kristallen . . . . .	81
III. Die Arten der chemischen Bindung in Kristallen . . . . .	94
IV. Neuere Arbeiten über die Kristallchemie einfacher Verbindungen . . . . .	97
Verbindungen $AX$ . . . . .	98
Verbindungen $AX_2$ . . . . .	99
Verbindungen $AX_3$ . . . . .	102
Verbindungen $AX_4$ . . . . .	103
Verbindungen $A_2X_3$ und $ABX_3$ . . . . .	104
Verbindungen $ABX_4$ . . . . .	106
Verbindungen $A_2BX_4$ . . . . .	108
V. Silikate . . . . .	110
VI. Mischkristalle . . . . .	115
VII. Bau komplexer Ionen und Moleküle . . . . .	123
VIII. Kristallstrukturen metallischer Elemente und Legierungen . . . . .	128
Literaturverzeichnis . . . . .	138

### I. Einleitung

Es ist die Aufgabe der Kristallchemie, gesetzmäßige Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften kristalliner Stoffe festzustellen. Insbesondere ist es Aufgabe der Kristallchemie im engeren Sinne, zu finden, in welcher

Weise die Kristallstruktur, die Anordnung der Atome in Kristall, von der chemischen Zusammensetzung abhängig ist. Schon in alten Zeiten waren dem Kristallographen und dem Chemiker zahlreiche Tatsachen bekannt, welche erkennen ließen, daß gesetzmäßige Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Kristallbau bestehen müssen. Die erste wichtige Grundlage auf dem Gebiete solcher Beziehungen war die Erkenntnis von HAÜY, daß im allgemeinen jeder einheitlichen Substanz, jedem chemischen Individuum, ein bestimmter Komplex von Kristallflächen zukommt, welcher durch die innere Struktur, durch die molekulare Anordnung der betreffenden Substanz bestimmt ist. Bekanntlich hat bereits HAÜY den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Kristallform in der Weise gedeutet, daß die Eigenschaften der kleinsten gleichartigen Partikeln, der Kristallmoleküle, Bau und Form der Kristalle eines gegebenen Stoffes bedingen.

Der nächste wichtige Fortschritt kristallchemischen Wissens wurde erzielt durch MITSCHERLICH's Entdeckung, daß Stoffe analoger chemischer Zusammensetzung in vielen Fällen auch eine große Ähnlichkeit der Kristallgestalt aufweisen, eine Erscheinung, welcher er den Namen Isomorphie gab. Ebenso verdanken wir MITSCHERLICH die wichtige Erkenntnis, daß ein und derselbe chemische Stoff in verschiedenen Kristallarten aufzutreten vermag, daß also die chemische Zusammensetzung noch nicht eindeutig den Kristallbau bestimmt, er entdeckte die Erscheinung der Polymorphie. Schon vor der Aufstellung des Begriffes der Isomorphie durch MITSCHERLICH hatte F. S. BEUDANT 1818 beobachtet, daß aus Gemengen von Zinkvitriol und Eisenvitriol anscheinend einheitliche Kristalle ausgeschieden werden, die Zink und Eisen nebeneinander in wechselndem Mengenverhältnis enthalten, die Erscheinung der isomorphen Mischbarkeit wurde entdeckt. Eine Generation später entdeckte PASTEUR die geometrische Enantiomorphie der rechts- und links-Weinsäuren; eine Beobachtung, welche in Verknüpfung mit der Theorie von LE BEL und VAN'T HOFF eines der eindrucksvollsten Beispiele für nahe Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Kristallbau gab.

Man darf wohl jene Entdeckungen, welche dem Ende des 18. Jahrhunderts und der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts angehören, als die wichtigsten Errungenschaften der klassischen Kristallchemie bezeichnen. Es fehlte nicht an Bestrebungen, über diese Erkenntnis hinaus weitere gesetzmäßige Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Kristallbau festzustellen. Seit dem Anfang der sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts bemühten sich besonders P. VON GROTH und TH. HJORTDAHL, weitere Fortschritte auf diesem Gebiete zu erzielen, unter Anlehnung an die neuen Erkenntnisse der eben aufblühenden systematischen organischen Chemie. Man ver-



suchte den Einfluß festzustellen, den chemische Substitutionen auf den Kristallbau ausüben. Man glaubte damals, auf dem Gebiete der organischen Stoffe am ehesten neue Erkenntnisse der Kristallchemie gewinnen zu können, indem man hoffte, daß bestimmte chemische Substitutionen am einzelnen Molekül in gesetzmäßiger Weise von Änderungen der Kristallgestalt begleitet würden. Für die Änderungen des Kristallbaues durch chemische Substitutionen führte P. VON GROTH die Bezeichnung *Morphotropie* ein; TH. HIORTDAHL beachtete besonders den Umstand, daß manche Zonen der Kristalle bei chemischer Substitution anscheinend nur wenig verändert würden, und sprach von „partieller Isomorphie“.

Die Bemühungen, auf dem Felde der organischen Chemie gesetzmäßige Zuordnungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Kristallbau in weiterem Umfange zu entdecken, waren jedoch nicht von Erfolg belohnt. Wir wissen heute, daß gerade im Gebiete der typischen Molekülgitter, die wir bei organischen Stoffen in der Regel antreffen, wenig Aussicht besteht, nach weitgehenden chemischen Substitutionen noch vergleichbare Kristallgebäude vorzufinden, die eine Deutung kristallchemischer Verwandtschaftsbeziehungen aus der äußeren Form der betreffenden Kristalle gestatten könnten. Grundlegende Erkenntnisse wären viel eher bei planmäßigen Untersuchungen über die Kristallchemie der allereinfachsten anorganischen Stoffe erhalten worden. Indessen wurde gerade jenes Gebiet der allereinfachsten anorganischen Körper seitens der kristallchemischen Forschung auffallend vernachlässigt. Betrachtet man das große zusammenfassende Werk der klassischen Kristallchemie, nämlich P. VON GROTH'S *Chemische Kristallographie*, so erhält man den Eindruck, daß die Forschung sich ganz überwiegend komplizierter zusammengesetzten Stoffklassen zugewandt hat, oft auch unter besonderer Berücksichtigung des Umstandes, daß komplizierter zusammengesetzte Stoffe dem präparativen Interesse der Chemiker damals näherlagen. Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß viele besonders einfach zusammengesetzte Verbindungen nur relativ schwer in schönen Kristallen dargestellt werden konnten, und daß sich das Interesse der Kristallographen vor allem jenen Stoffen zuwenden mußte, die zur makrokristallographischen Untersuchung geeignet erschienen. Der ungeheuerere Reichtum an sorgfältigen kristallographischen Beobachtungen, welche wir in GROTH'S klassischem Werke gesammelt finden, konnte zur damaligen Zeit noch nicht zu vollem Nutzen kommen. Es sei aber daran erinnert, wie von seiten der Mineralogen, es sei hier vor allem W. C. BRÖGGER genannt, die kristallchemischen Beziehungen der in der Natur vorkommenden anorganischen Stoffe planmäßig untersucht wurden; die Ergebnisse dieser Untersuchungen stehen in vielen Beziehungen schon den heutigen Erkenntnissen nahe. Unter den klassi-

schen Untersuchungen an künstlichen Substanzen müssen vor allem auch die Arbeiten von CH. DE MARIGNAC und von J. W. RETGERS genannt werden.

Es erscheint heute wohl unmittelbar verständlich, daß eine systematische Erforschung der Beziehungen zwischen Kristallbau und chemischer Zusammensetzung zunächst an möglichst einfach zusammengesetzten Stoffen beginnen muß, es sind dies, neben den chemischen Elementen die Verbindungen der Zusammensetzung  $AX$ ,  $AX_2$  und  $A_2X_3$ . Erst nachdem an solchen einfachsten Stoffen gesetzmäßige Beziehungen ermittelt worden sind, kann man mit Aussicht auf Erfolg kompliziertere Stoffe in den Kreis kristallchemischer Untersuchungen einbeziehen, wie etwa Stoffe des Formeltypus  $ABX_3$  und  $ABX_4$ .

Bis vor kurzem war aber sowohl das makrokristallographische wie auch das röntgenographische Tatsachenmaterial über den Kristallbau gerade der chemisch einfachsten Stoffe außerordentlich dürftig. Ein Blick etwa in ein Handbuch vom Jahre 1924 zeigt uns, daß damals noch nicht einmal die grundlegenden experimentellen Daten für die heutigen kristallchemischen Erkenntnisse vorlagen.

Inzwischen ist das erforderliche Beobachtungsmaterial über Kristallbau einfacher Stoffe ermittelt worden; zum nicht geringen Teile unter Mitwirkung des Osloer mineralogischen Institutes, soweit es sich um einfache stöchiometrische Verbindungen handelt, durch das anorganisch-chemische Institut von Stockholms Högskola an intermetallischen Phasen, und auch über den Kristallbau komplizierter zusammengesetzter anorganischer Stoffe sind wir heute weitgehend unterrichtet, es seien hier vor allem die Arbeiten der Schule von W. L. BRAGG in Manchester über den Bau der Silikate hervorgehoben.

Ehe wir im folgenden einige Ergebnisse der neuen Kristallchemie näher erörtern, wollen wir zunächst einige grundsätzliche Betrachtungen anführen, welche für die Problemstellungen der Kristallchemie wesentlich erscheinen.

Die Chemie ist die Lehre von den Wechselwirkungen der Stoffe, diese Wechselwirkungen nennt man chemische Reaktionen. Die gewöhnliche Chemie behandelt solche Wechselwirkungen zwischen Stoffen, die zur Bildung oder zur Spaltung von Molekülen führen. Ein Molekül, wie es in der gewöhnlichen Chemie definiert wird, besteht aus einer endlichen, begrenzten Anzahl von Atomen und stellt ein abgesättigtes Gebilde dar. Die Reaktionen, welche Gegenstand der gewöhnlichen Chemie sind, geben Ausdruck für Wechselwirkungen zwischen begrenzten Mengen von Atomen und Molekülen, und diese kennzeichnende Eigenschaft hat zur Folge, daß wir den Verlauf chemischer Reaktionen ohne weiteres durch Reaktionsgleichungen ausdrücken können. Diese Gleichungen sind in der Regel sehr ein-



fach, weil die Anzahl jeweilig wechselwirkender Atome und Moleküle durch ganze, meist sehr einfache Zahlen ausgedrückt werden kann.

Es gibt indessen andere Arten der Wechselwirkung zwischen Atomen bzw. Molekülen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß eine unbegrenzte Anzahl Atome oder Moleküle am Wechselwirkungsprozeß teilnehmen kann. Hierher gehört vor allem die Bildung kristallisierter Stoffe.

Ein Kristall besteht aus einer unbegrenzten Anzahl Atome oder Atomgruppen (beispielsweise können solche Atomgruppen Moleküle sein), die durch einen Vorgang gegenseitiger Wechselwirkung verknüpft und in geometrisch regelmäßiger Weise angeordnet sind. Kennzeichnend für den Kristall ist, daß die Wechselwirkung eine unbegrenzte Anzahl Atome oder Atomgruppen umfaßt, während ein Molekül nur eine begrenzte und meist nur kleine Anzahl Atome enthält. Eben auf diesem Unterschiede beruht die Fähigkeit eines Kristalles zum Wachstum. Während wir die gewöhnliche Chemie als die Molekülchemie bezeichnen, können wir als ein besonderes Gebiet jene Chemie abgrenzen, welche solche Wechselwirkungen zwischen Atomen bzw. Molekülen umfaßt, die zu zahlenmäßig unbegrenzten geordneten Aggregaten führen, diesen Zweig der Chemie können wir, nach seinem wichtigsten Objekte, als Kristallchemie bezeichnen.

Bei jeder Problemstellung, welche Bau und Zusammensetzung von Kristallen betrifft, muß man sorgfältig darauf achten, daß nicht Begriffsbildungen und Fragestellungen aus dem Gebiete der Molekülchemie in unzulässiger Weise auf kristallchemisches Gebiet übertragen werden. Gar manche in sich verfehlte Fragestellungen, welche den Fortschritt kristallchemischer Erkenntnis gehemmt haben, beruhen auf solcher unberechtigter Übertragung molekülchemischer Auffassungen in die Arbeitsgebiete der Kristallchemie, eine Uebertragung die um so leichter begangen wird, als ja die chemische Ausbildung der heute tätigen Generation ausschließlich auf Grundlage der klassischen Molekülchemie stattgefunden hat. Ein Beispiel bildet die bis vor kurzem sehr beliebte Fragestellung nach der „Größe des chemischen Moleküls“ in Kristallen. Heute wissen wir, daß die Fragestellung an sich wenig sinnvoll ist, und nur bei einer besonderen Gruppe von Kristallgebäuden, den Molekülgittern eine, an sich nicht sehr belangreiche, Beantwortung zuläßt. Relikte derartiger Fragestellungen finden wir aber noch sehr häufig, besonders in der Tendenz, den Inhalt der geometrischen Elementärzelle allgemein als eine abgegrenzt existierende Einheit aufzufassen, etwa vergleichbar einem Moleküle oder einem Multiplum des Moleküls, ein Gedankengang der durch solche Ausdrucksweisen wie „der Elementärwürfel des Steinsalzes enthält vier Moleküle  $\text{NaCl}$ “ Nahrung erhalten mag. Es muß demgegenüber stets betont werden, daß die Elementärzelle im allgemeinen

gar keine physikalisch oder chemisch abgegrenzte Einheit darstellt, sondern eine rein geometrische Begriffsbildung bedeutet, die nur dem Zwecke einfacher geometrischer Beschreibung der Atomanordnung dienen soll.

Ebenso muß man sich von dem molekülchemischen Begriffe der „stöchiometrisch festgelegten Zusammensetzung“ bis zu einem gewissen Grade freimachen können. Ein Molekül, das aus einer begrenzten Menge von Atomen besteht, ist stets nach den einfachen Gesetzen der Stöchiometrie zusammengesetzt, ebenso ein Stoff, der aus einer beliebigen Anzahl gleichartiger Moleküle besteht. Hingegen braucht ein einheitlicher Kristall an sich gar nicht stöchiometrisch einfach zusammengesetzt zu sein; das einfachste Beispiel hierfür bieten die isomorphen Mischkristalle.

Weiterhin gilt ein wesentlicher Unterschied bezüglich der Elektroneutralität molekülchemischer und kristallchemischer Gebilde. Ein molekülchemischer Komplex kann ungesättigte elektrische Ladung aufweisen, derart, daß die Anzahl Ladungseinheiten in einem einfachen Zahlenverhältnis zu der Anzahl beteiligter Atome steht; ein Beispiel bietet etwa das einfach negative Ion  $\text{ClO}_4^-$ . Ein kristallchemisches Gebilde kann zwar ungesättigte elektrische Ladungen aufweisen, die Anzahl der freien Ladungseinheiten ist aber stets verschwindend klein, verglichen mit der Gesamtzahl der wechselwirkenden Atome. Ein Kristallgebäude ist, abgesehen von ungesättigten Ladungseinheiten an der unmittelbaren Oberfläche des Kristalls, im wesentlichen stets elektroneutral.

Ein Vorurteil, das aus der Begriffsbildung der Molekülchemie unberechtigtterweise öfters in die Kristallchemie übernommen wird, ist die Auffassung, es müßten „chemisch gleichwertige“ Bestandteile eines Stoffes auch im Kristallgebäude in geometrisch äquivalenten Positionen gelegen sein. Derart nimmt man oft an, es müßten beispielsweise in einer Verbindung  $\text{Y}_2\text{O}_3$  alle Yttriumpartikeln im Kristallgebäude untereinander geometrisch gleichwertig sein, ebenso alle Sauerstoffpartikeln. Dies ist keineswegs der Fall. Ein klassisches Beispiel liefert etwa das Zinntetrajodid,  $\text{SnJ}_4$ , dessen vier Jodpartikeln vom Standpunkte der Molekülchemie gleichartig sind, vom Standpunkte der Kristallchemie jedoch in zwei Gruppen im Kristallgebäude eingeteilt werden müssen, mit dem Mengenverhältnisse 1:3. Es handelt sich in solchen Fällen durchwegs um Energieunterschiede, die geringer sind, als die Energieunterschiede, die sich molekülchemisch bemerkbar machen. Diese Energieunterschiede brauchen im freien Moleküle  $\text{SnJ}_4$  durchaus nicht vorhanden zu sein, entstehen aber durch die Wechselwirkung der Moleküle bei der Bildung des Kristalles, und können bei der Auflösung oder Verdampfung des Kristalles wieder verschwinden.



Wir wollen in den folgenden Abschnitten keine Übersicht über das Gesamtgebiet der Kristallchemie geben, sondern nur einige Ergebnisse der neueren Kristallchemie anorganischer Stoffe besprechen.

Als Grundlage unserer Betrachtungen dient hierbei die Erkenntnis, daß der Bau eines Kristalles durch Mengenverhältnisse, Größenverhältnisse und Polarisations-eigenschaften seiner Bausteine bestimmt wird; man vergleiche hierüber das Referat von H. STEINMETZ in Bd. 12 (1927) der Fortschritte, oder eine etwas neuere Übersicht (32) in den Transactions of the Faraday Society.

An heteropolaren Verbindungen einfachster Zusammensetzung wurde zuerst gezeigt, daß für den Bau eines Kristalles zunächst das Größenverhältnis zwischen seinen Bausteinen maßgebend ist, daß etwa in Oxyden und Fluoriden der Formel  $AX_2$  der Strukturtypus des Fluorits auftritt, wenn das Kation A einen besonders großen Raumbedarf aufweist, wie etwa Kalzium oder Strontium, daß hingegen der Rutiltypus beobachtet wird, wenn das Kalzium durch kleinere Kationen, etwa durch Magnesium, ersetzt wird.

Im Strukturtypus des Fluorits wird jedes Kation von je acht Anionen umgeben, im Strukturtypus des Rutils nur von je sechs Anionen, und es lag nahe, wie es zuerst A. E. VAN ARKEL vermutet hat, anzunehmen, daß der morphotrope Übergang zwischen Fluorit-typus und Rutiltypus mit den Größenverhältnissen der Kristallbausteine ursächlich verknüpft sei.

Falls es sich bei den Bausteinen der Kristalle um kugelförmige Gebilde handelte, konnte man die Anordnungsweise der Atome oder Ionen in Kristallen mit den geometrisch möglichen Anordnungsweisen von Kugeln verschiedener Größe in Beziehung bringen, derart, daß positiv und negativ geladene Partikeln, die Kationen und die Anionen, möglichst kurzen Abstand voneinander aufwiesen, daß also die entsprechenden Kugeln einander berührten. Für den Bau einzelner Moleküle und Radikale sind solche Betrachtungen zuerst von A. MAGNUS angestellt worden.

Wir wissen heute, daß der morphotrope Umschlag von Fluoritstruktur zu Rutilstruktur der Verbindungen  $AX_2$  bei einem Quotienten der Ionenradien  $R_A : R_X = 0,7$  zu erwarten ist, derart, daß bei kleinerem Kation der Strukturtypus des Rutils auftritt, bei größerem Kation jener des Fluorits.

Die Größen der Ionen wurden zunächst unter Zuhilfenahme der Daten ermittelt, welche J. A. WASASTJERNA mittels optischer Konstanten für die Ionen des einwertig negativen Fluors und zweiwertig negativen Sauerstoffs gefunden hat.

Bereits die ersten Untersuchungen zeigten, daß der Umschlag zwischen Fluoritstruktur und Rutilstruktur eben bei jenem Werte des Radienquotienten, etwa 0,7 eintrat, welcher nach der Vorstellung

des Analogons entgegengesetzt elektrisch geladener Kugeln gefolgt werden konnte, und zwar ergab sich der gleiche Grenzwert des Radienquotienten für die Dioxyde vierwertiger Metalle wie für die Difluoride zweiwertiger Metalle.

Diese etwas primitive Vorstellung, die Kristalle als Gebäude aus entgegengesetzt elektrisch geladenen starren Kugeln zu betrachten, konnte nur soweit gültig sein, als die Bausteine der Kristalle dieser Betrachtungsweise mit genügender Genauigkeit entsprachen. Sie sollte also zunächst nur für Ionenkristalle gelten, und zwar nur für solche Ionenkristalle, deren einzelne Bausteine, die Ionen, als kugelförmig und starr betrachtet werden durften. Kugelförmiger Bau der Ionen ist, wie wir aus den Eigenschaften der Spektren ersehen können, in sehr vielen Fällen anzunehmen, nämlich in jenen Fällen, in welchen das Ion die abgeschlossene Achterschale oder Zweierschale eines Edelgases aufweist, wie etwa das zweiwertige Magnesium, oder bei manchen Ionen mit abgeschlossener Achtzehnerschale. Die zweite Forderung, daß die Ionen annähernd als starr betrachtet werden dürfen, bedeutet, daß die betreffenden Ionen nur eine relativ geringe Polarisierbarkeit in elektrischen Feldern aufweisen, es kämen also vor allem Kationen hoher Ladung und Anionen niedriger Ladung in Betracht, in beiden Fällen sinkt die Polarisierbarkeit mit abnehmendem Radius des Ions. Weiterhin mag bemerkt werden, daß die Polarisierbarkeit einatomiger Anionen im allgemeinen größer ist als jene der Kationen, weil die Bindungsfestigkeit der äußeren Elektronen mit abnehmendem positivem Ladungsüberschuß des Kerns abnimmt.

Wir dürfen daher von vornherein erwarten, daß eine Vorstellungsweise, welche die Kristalle als Gebäude aus starren Ionenkugeln betrachtet, am besten solchen Kristallen entsprechen wird, die Anionen von relativ kleinem Radius und niedriger Ladung aufweisen, Kationen mit Kugelsymmetrie und relativ hoher Ladung.

Die Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Ionengröße und Kristallbau sind nun tatsächlich zuerst an solchen Stoffen gewonnen worden (Difluoriden und Dioxyden), bei welchen unsere Betrachtungsweise noch relativ nahe den physikalischen Eigenschaften der Kristallbausteine entspricht.

Eine Erweiterung unserer Erörterungen auf solche Stoffe, deren Bausteine nicht mehr mit genügender Genauigkeit als starre Kugeln betrachtet werden dürfen, etwa auf Jodide und Hydroxyde der Metalle, erfordert die Berücksichtigung eines weiteren Umstandes, nämlich der Polarisierung der Kristallbausteine in den Feldern benachbarter Ionen.



## II. Die Radien der Ionen und Atome in Kristallen

Die Betrachtungsweise, die atomaren Bausteine der Kristalle als kugelförmige Gebilde aufzufassen, denen ein bestimmter Radius zugeschrieben werden kann, hat sich als eine fruchtbare Arbeitshypothese erwiesen, welche zu zahlreichen kristallchemischen Experimentaluntersuchungen Anlaß gab, die Durchführung von Strukturbestimmungen erheblich gefördert hat und brauchbare Voraussagen über die Struktur vieler einfacher und komplizierter Strukturen ermöglicht. Wir müssen aber, wie stets betont worden ist, nicht vergessen, daß unser Bild der starren kugelförmigen Atome und Ionen, so nützlich es als Arbeitshypothese auch ist, nur in beschränktem Umfange als getreues Abbild einer Wirklichkeit gelten darf, nämlich nur in dem Maße, als die betreffenden Arten von Atomen und Ionen tatsächlich mit ausreichender Annäherung dem Bilde der Kugelsymmetrie und der Starrheit entsprechen. Es wurde schon oben angedeutet, welche Arten von Partikeln dem Idealbilde am nächsten entsprechen und daß man die Abweichungen von dem Idealfalle veranschaulichen kann durch Beschreibung der Polarisationserscheinungen in den elektrischen Feldern der Nachbarpartikeln.

Es ist neuerdings behauptet worden, die Vorstellung der Atom-Radien und Ionen-Radien sei an sich unberechtigt, so sehr man auch die durch diese Arbeitshypothese erzielten Fortschritte der Erkenntnis würdige, und es sei möglich, ohne Annahme von Radien nachträglich dieselben Erkenntnisse nochmals abzuleiten und sogar zu weiteren Fortschritten zu gelangen (P. NIGGLI, 87—91). P. NIGGLI ist der Meinung, man könne mittels seiner Tabelle der Atom-Abstände dasselbe erreichen, wie mit einer Radien-Tabelle, und es sei in allen Fällen zwecklos, die Abstände zwischen je zwei Atomen in die Einzelradien numerisch zu unterteilen. Es scheint aber dieser Standpunkt keineswegs konsequent durchgeführt zu werden, wenn man sieht, daß für die Anionen außer den Atom-Abständen noch eine weitere Bestimmungsgröße eingeführt wird, nämlich die Elektronenzahl des Anions, die ja in erster Annäherung den Abstufungen des Anionen-Radius parallel verläuft. Wenn nun außerdem die Begriffe der abstandsvergrößernden und abstandsvermindernden Atome oder der „dominierenden Anionen“ eingeführt werden und schließlich, wenn der Begriff des Partikel-Radius nun einmal absolut unvermeidlich erscheint, an Stelle des unbeliebten Ausdrucks „Radius“ die Umschreibung „Individueller Bindungsabstand des einzelnen Atoms“ (16) in einer Abhandlung desselben Instituts angewandt wird, und wenn die Beispiele und Ergebnisse, welche für diese Betrachtungsweise angeführt werden, großenteils den Strukturbestimmungen des Osloer

Institut entstammen, so erscheinen diese Arbeiten vielleicht eher als Beweis für, denn gegen die Zweckmäßigkeit der bisher angewandten Darstellungsweise.

Man darf aber keineswegs die genannten Untersuchungen als wenig wertvoll bezeichnen, im Gegenteil erscheint es als durchaus nützlich, daß die schon bekannten gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Kristallbau und chemischer Zusammensetzung nun auch noch im Sinne der WEISSENBERG'schen Begriffsbildungen durch eine gründliche geometrische Analyse der Kristallgebäude ergänzt werden.

Insbesondere sei auf die eingehende und zuverlässige topologische Analyse und Klassifikation der möglichen Kristallgitter einfacher Verbindungen hingewiesen, welche von F. LAVES (68) rechnerisch durchgeführt worden ist. Die Arbeit von LAVES hat in mancher Beziehung Fortschritte unserer Erkenntnis gebracht, besonders erscheint sein Ergebnis sehr interessant, daß die Strukturen von Bleimonoxyd, Quecksilberoxyd und Zinnober in geometrischer Beziehung eine Zwischenstellung zwischen der Natriumchloridstruktur und der Zinkblendestruktur einnehmen, entsprechend der bereits 1926 von mir aufgestellten Regel, daß in morphotropen Substitutionsreihen an der Grenze zwischen zwei geometrisch hochsymmetrischen Haupttypen der Kristallstruktur Kristallgebäude verminderter Symmetrie auftreten können, deren Koordinationsverhältnisse zwischen jenen der beiden angrenzenden Haupttypen vermitteln.

Ebenso ist es in Übereinstimmung mit den bisherigen Anschauungen, daß für die Klassifikation der Kristallgebäude von Verbindungen AX das Verhältnis der Abstände  $A-X$  und  $X-X$  maßgebend ist. Dieses Abstandsverhältnis, der Quotient der Abstände erster und zweiter Sphäre in NIGGLI's Bezeichnungsweise, ist ja eben jener Quotient, welcher bei Annahme kugelförmiger Ionen die Grenzen zwischen je zwei verschiedenen Strukturtypen bestimmt.

Man darf nicht vergessen, daß eine rein geometrische Erörterung über die Anordnung der Partikeln in Kristallen, ohne Berücksichtigung der für den Kristallbau maßgeblichen Wechselwirkungen zwischen den Elektronenhüllen der Atome, wenig Aussicht auf grundsätzlich neue Erkenntnisse bieten dürfte. Eine kürzlich von P. NIGGLI (92) veröffentlichte Ergänzung jener Betrachtungen sucht den Inhalt der geometrischen Analyse in Beziehung zu physikalischen Anschauungen zu bringen, ohne daß aber ein grundsätzlicher Fortschritt gegenüber den bisher üblichen Anschauungen der Kristallphysiker ersichtlich wäre.

Die Behauptung NIGGLI's, daß seine Abstandstabellen (92 S. 240, 241, 246 und 249) dasselbe leisten können, wie die bisherigen Radien-tabellen, ist unrichtig. Es ist in seiner Tabelle kritiklos eine An-



zahl der bisher in der Literatur angeführten Atomabstände zusammengetragen, ohne irgendwelche Rücksicht auf den Strukturtypus der Kristalle und die Art der chemischen Bindung, oder auf die Zuverlässigkeit der Messungen. Die ganz unzulängliche Tabelle versetzt uns zurück in ein Stadium der Kristallchemie, wie es etwa 1921, bei der Publikation der ältesten, längst widerrufenen BRAGG'schen Radientabelle zeitgemäß gewesen wäre. Neben der Zusammenstellung und Durchschnittsberechnung der Abstände aus Stoffen gänzlich verschiedener Koordinationszahl und Bindungsart ist es unverständlich, daß einige der wichtigsten neuen Erkenntnisse in der Zusammenstellung ausgelassen wurden. So ist die Ermittlung der Abstufung der Ionen-Radien in der Lanthanidenreihe wohl eine der wichtigsten und fruchtbringendsten Erkenntnisse auf dem Gebiete der heutigen Kristallchemie: in NIGGLI's Tabellen werden jedoch die Radien der Elemente von Lanthan bis Hafnium zu einem Mittelwerte zusammengefaßt.

Ferner muß NIGGLI, wenn er irgendwelchen konkreten Fall der Kristallchemie behandeln will, ad hoc ausgewählte Hilfsgrößen außer den Partikelabständen hinzuziehen, die der Annahme von Radien im Einzelfalle äquivalent sind, so bei der Besprechung (88) der Verbindungen AX die Elektronenzahl des Anions, eine den Radien der Anionen symbolt verlaufende Größe, oder es werden die Kationen als abstandvergrößernd bzw. abstandverkleinernd bezeichnet (89).

In bezug auf den physikalischen Inhalt seiner Darstellungen sei auf die vielfachen Widersprüche hingewiesen, die in den Annahmen über den Zustand der Kristallbausteine von Fall zu Fall gemacht werden. Einerseits (88) wird betont, daß gar kein physikalischer Grund vorläge, in Kristallgebäuden „Ionen“ im üblichen Sinne anzunehmen, andererseits wird von den „dominierenden Anionen“ in den Gittern gesprochen, oder es wird vorausgesetzt, daß in den Kristallgebäuden der Metalle Ionen der Elemente vorliegen (91).

Es ist ganz unzulässig, einfache allgemeine Beziehungen zwischen der gesamten Elektronenzahl eines Atoms und seinem kristallchemischen Verhalten anzunehmen. Eine Betrachtung der Elementenpaare Si (14e) und Ge (32e), sowie Sr (38e) und Pb (82e) hätte vor einem solchen Trugschluß bewahren sollen.

Demgegenüber mag auf die großen Erfolge hingewiesen werden, die z. B. L. PAULING (101, 103, 104) durch bewußte und konsequente Anwendung der Ionen-Radien erzielt hat.

L. PAULING hat auf Grundlage wellenmechanischer Berechnungen aus den experimentell gegebenen Atomabständen einiger Alkali-Halogenide sämtliche Ionen-Radien berechnen können, als diejenigen Abstände, bei welchen sich elektrostatische Anziehung entgegen-

gesetzt geladener Ionen und die Abstoßungskräfte einander teilweise durchdringender Elektronenhüllen das Gleichgewicht halten.

Die von ihm berechneten Zahlenwerte zeigen ausgezeichnete Übereinstimmung mit jenen Radien, welche ich ein Jahr vorher aus den Atomabständen in Kristallgebäuden ermittelt hatte, unter Zuhilfenahme der Ionen-Radien von einwertig negativem Fluor und zweiwertig negativem Sauerstoff, welche J. A. WASASTJERNA bereits 1923 unter Zuhilfenahme von Refraktionsdaten berechnet hatte. Nur für einwertig negativen Wasserstoff und für dreiwertig und vierwertig negative Ionen stimmen die von PAULING berechneten Werte nicht mit den wirklichen Atomabständen überein.

L. PAULING hat auf Grundlage der Vorstellung der Ionen-Radien eine Anzahl von Sätzen über den Bau von Ionen-Kristallen aufgestellt, die es ermöglichen, selbst für sehr komplizierte Kristallgebäude die Art der Atomanordnung vorauszusagen. Bei der Untersuchung zahlreicher Verbindungen, wie Silikate, Titanate, Niobate, ausgeführt teils von PAULING selbst und seinen Mitarbeitern (102, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112), teils von W. L. BRAGG und dessen Mitarbeitern, hat sich der Wert dieser Regeln bewährt, insbesondere erwies sich die unten als 2. angeführte Regel als ein über die bisherige Erkenntnis hinausreichendes Hilfsmittel für die Voraussage von Kristallstrukturen.

L. PAULING (103) hat für den Bau von Ionen-Kristallen folgende Regeln zum Ausdruck gebracht:

1. Um jedes Kation sind die Anionen derartig koordiniert, daß sie die Ecken eines Polyeders besetzen, in dessen Mittelpunkt sich das Kation befindet. Der Abstand Kation-Anion wird durch die Summe der Radien bestimmt, die Koordinationszahl (Eckenanzahl des Polyeders) durch den Quotienten der Radien, entsprechend der bereits für einfache Verbindungen aufgestellten und bestätigten Gesetzmäßigkeiten.

2. In einer stabilen Koordinationsstruktur wird die elektrische Ladung jedes Anions genau oder fast genau abgesättigt durch die Stärke der elektrostatischen Bindungen, welche diesem Anion von nächstbenachbarten Kationen her zukommen. Dieser Satz ist für Koordinationskristalle aus nur zwei Ionen-Arten verschiedener Wertigkeit eine geometrische Selbstverständlichkeit, bei Gegenwart von mehr als zwei Ionen-Arten verschiedener Wertigkeit ergibt dieser Satz ein sehr wichtiges neues Auswahlprinzip zwischen den verschiedenen geometrisch möglichen Strukturen, indem er die energetischen Vorzüge jener Strukturen berücksichtigt, in welchen positive und negative Ladungen möglichst gleichmäßig durch das Kristallgebäude verteilt sind.



3. Betrachten wir die Mittelpunkte der Anionen als Ecken von Polyedern um die Mittelpunkte der Kationen, so haben im Kristalle je zwei nächstbenachbarte Polyeder mitunter gemeinsame Ecken, seltener gemeinsame Kanten, noch seltener gemeinsame Flächen. Dies gilt besonders für Polyeder um Kationen mit hoher Valenz und niedriger Koordinationszahl, insbesondere, wenn der Radienquotient nahe der unteren Grenze liegt, die für das betreffende Polyeder gestattet ist. Dieser Satz besagt, wie auch W. L. BRAGG (14) hervorgehoben hat, daß Kationen, insbesondere Kationen mit hoher Ladung, wegen der gegenseitigen Abstoßung möglichst große Abstände voneinander anstreben.

4. Ähnliches wird auch in der folgenden Regel zum Ausdruck gebracht. Wenn ein Kristall verschiedene Arten von Kationen enthält, pflegen solche mit hoher Valenz und niedrigen Koordinationszahlen keine Anionen gemeinsam zu binden.

5. Die Anzahl von kristallchemisch ungleichwertigen Komponenten in einem Kristallgebäude ist meistens gering (Regel der Sparsamkeit). Die Gültigkeit dieses Satzes scheint jedoch nicht weiterzugehen, als schon aus den Regeln 1 —4 gefolgert werden kann, wie W. L. BRAGG (l. c.) erwähnt.

Das System der Ionen-Radien, welches H. G. GRIMM bereits sehr frühzeitig aufgestellt hat, ist damals ebenfalls aus den Partikelabständen in Kristallgebäuden ermittelt worden, jedoch unter der heute als unrichtig erkannten Voraussetzung des kubisch angeordneten statischen Elektronen-Oktetts. Die Radien von GRIMM, als das erste konsequent durchgeführte System von Partikel-Radien in vergleichbarem Zustande, bedeuteten einen wichtigen Fortschritt unserer Erkenntnis und haben für ein richtiges Verständnis der Isomorphiebeziehungen sehr große Bedeutung gehabt. Eine Erkenntnis der Morphotropie, wie überhaupt der allgemeinen Zuordnung zwischen Ionengröße und Kristallbau, konnten sie nicht leisten, da die Absolutwerte der GRIMM'schen Radien so wesentlich von den heute als maßgeblich erkannten Werten abweichen, daß die Beziehungen zu der Geometrie der Kugelanordnungen an ihnen nicht erkannt worden sind.

Während die von mir angegebenen empirischen Radien aus Schwerpunktsabständen in Kristallgebäuden ermittelt sind, unter Zuhilfenahme von WASASTJERNA'S refraktometrischen Größen, und PAULING'S Radien aus wellenmechanischen Vorstellungen ermittelt wurden, unter Zuhilfenahme mehrerer empirischer Partikelabstände, gibt es noch einen dritten Weg, welcher es erlaubt, rein empirisch die Ionen-größen in Kristallgebäuden zu ermitteln. Dieser Weg ist bereits vor langer Zeit durch LANDÉ erkannt worden, als erst recht wenige röntgenographische Messungen an einfacheren Kristallstrukturen vor-

lagen. Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes. Besteht ein Kristall aus relativ großen Anionen und kleinen Kationen, so kann der Fall eintreten, daß die Gitterdimensionen ausschließlich durch die Größe der Anionen bestimmt werden, falls die Kationen so klein sind, daß sie in den Zwischenräumen der Anionen Platz finden, ohne die Anionen aus der dichtesten Anordnung zu drängen.

Dieser Fall sollte nach LANDÉ beim Lithiumjodid auftreten, und der gegenseitige Abstand der Zentren von Jod-Ionen sollte dem Durchmesser des einwertig negativen Jods entsprechen.

Wir können heute, bei der großen Anzahl genau vermessener Kristallstrukturen, diese Art der Radienermittlung mit einem erheblichen Grade von Sicherheit durchführen, und zwar in der Weise, daß wir zwei Substitutionsreihen mit verschiedenem Kation vergleichen, deren Anion stufenweise durch Anionen größeren Raumbedarfs ersetzt wird.

Während in Gegenwart kleiner Anionen auch dem Kation ein Einfluß auf die Gitterdimensionen zukommt, wird der Einfluß des Kations ausgeschaltet, sobald die Anionen einander berühren.

Ein Vergleich von Kristallen AX, in denen A Magnesium und zweiwertig positives Mangan ist, möge dies erläutern (35).

Wir vergleichen die Atomabstände AX:

MgO	2,10	MnO	2,24
MgS	2,60	MnS	2,59
MgSe	2,73	MnSe	2,73

Während MgO und MnO verschiedene Gittergrößen aufweisen, sind die Größen für MgS und MnS, für MgSe und MnSe jeweilig gleich, es führt dies zu der Annahme, daß gegenseitige Berührung der Anionen stattfindet. Es ergibt sich hieraus ein Radius des zweiwertig negativen Schwefels von  $1.83 \cdot 10^{-8}$  cm, des Selen von  $1.93 \cdot 10^{-8}$  cm, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den auf andere Weise ermittelten Werten.

In der Tabelle der Anionen-Radien sind die nach diesem Verfahren ermittelten Radien mit R bezeichnet, man erkennt, daß die derart erhaltenen gegenseitigen Mindestabstände der Anionen anscheinend weitgehend unabhängig vom Gittertypus des Kristalls sind, sobald es sich um dichte Packungen von Anionen handelt.

Es könnten die Beispiele noch weitgehend vermehrt werden, es könnten z. B. die Abstände zwischen je zwei Sauerstoff-Partikeln in Silikaten angeführt werden, die ebenfalls auf einen Sauerstoff-Radius von etwa  $1,3 \text{ \AA}$  führen. Scheinbar eine Ausnahme von den anderen Werten für den Sauerstoff-Radius bildet der Wert aus dem Abstand



der Sauerstoff-Partikeln im Spinell  $MgAl_2O_4$ . Es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß die bisherigen Angaben für die Parameter der Atome im Spinell ungenau sind.<sup>1)</sup>

Tabelle der Radien von Anionen in Kristallen

Anion	Kristall	R.	W.	G.	P
F	$MgF_2$ — $MnF_2$	1.23—1.33	1.33	(1.33)	1.36
F	$CaF_2$	1.35			
Cl	$LiCl$	1.81	1.72	1.81	1.81
Cl	$SrCl_2$	1.74			
Br	$LiBr$	1.94	1.92	1.96	1.95
Br	$TlBr$	1.99			
J	$LiJ$	2.14	2.19	2.20	2.16
J	$AgJ$	2.16			
J	$TlJ$	2.10			
O	$TiO_2$	1.28	1.32	(1.32)	1.40
O	$SiO_2$	1.26—1.28			
O	$Al_2O_3$	1.35			
O	$MgAl_2O_4$	1.45			
S	$MgS$	1.83	1.69	1.74	1.84
S	$MnS$	1.83			
Se	$MgSe$	1.93		1.91	1.98
Se	$MnSe$	1.93			
Te	$MgTe$	2.26		2.11	2.21
Te	$CaTe$	2.24			
Te	$SnTe$	2.22			
Te	$PbTe$	2.28			

Im folgenden (S. S. 88) bringen wir Tabellen der Ionen-Radien nach meinen empirischen Daten von 1926 und Pauling's theoretischen Daten von 1927, man sieht, daß die Übereinstimmung eine sehr gute ist.

Die Radien der Ionen in Kristallen sind jedoch nicht absolut unveränderlich, sie sind, wie schon 1926 gezeigt wurde, in meist geringem Grade abhängig von der speziellen Art der Nachbarpartikeln und in etwas höherem Grade von der Koordinationszahl, also der Zahl (und der Anordnungsweise) der Nachbarpartikeln.

Unsere Tabellen geben Ionen-Radien für den Fall, daß jedes Ion von sechs Nachbarn entgegengesetzter Ladung umgeben wird, und zwar in Natriumchloridstruktur.

<sup>1)</sup> Herr Professor Dr. F. MACHATSCHKI, Tübingen, arbeitet zur Zeit an einer Nachprüfung der Daten.

### Tabellen der Partikel-Radien in Kristallen

I. Empirische Ionen-Radien (GOLDSCHMIDT 1926) und theoretische Ionen-Radien (PAULING 1927), beide für die Koordinationszahl [6] in Strukturen des Natriumchlorid-Typus

	1— H	0 He	1+ Li	2+ Be	3+ B	4+ C	5+ N												
GOLDSCHMIDT empirisch	1,27	ca.1,22	0,78	0,34	—	max. 0,2	max. 0,1	0,2											
PAULING theoretisch	2,08	—	0,60	0,31	0,20	0,15	0,11												
	2— O	1— F	0 Ne	1+ Na	2+ Mg	3+ Al	4+ Si	5+ P	6+ S										
G., emp.	1,32 <sup>1)</sup>	1,33 <sup>1)</sup>	ca.1,52	0,98	0,78	0,57	0,39	0,3—0,4	0,34										
P., theor.	1,40	1,36	—	0,95	0,65	0,50	0,41	0,34	0,29										
	2— S	1— Cl	0 Ar	1+ K	2+ Ca	3+ Sc	4+ Ti	5+ V	6+ Cr	1+ Cu	2+ Zn	3+ Ga	4+ Ge	5+ Se					
G., emp.	1,74	1,81	1,92	1,33	1,06	0,83	0,64	ca. 0,4	0,3—0,4	—	0,83	0,62	0,44	0,3—0,4					
P., theor.	1,84	1,81	—	1,33	0,99	0,81	0,68	0,59	0,52	0,96	0,74	0,62	0,53	0,42					
	2— Se	1— Br	0 Kr	1+ Rb	2+ Sr	3+ Y	4+ Zr	5+ Nb		1+ Ag	2+ Cd	3+ In	4+ Sn						
G., emp.	1,91	1,96	ca. 2,1	1,49	1,27	1,06	0,87	0,69		1,13	1,03	0,92	0,74						
P., theor.	1,98	1,95	—	1,48	1,13	0,93	0,80	0,70		1,26	0,97	0,81	0,71						
	2— Te	1— J	0 X	1+ Cs	2+ Ba	3+ La	4+ Ce			1+ Au	2+ Hg	3+ Tl	4+ Pb						
G., emp.	2,11 <sup>2)</sup>	2,20	ca. 2,3	1,65	1,43	1,22	1,02			—	1,12	1,05	0,84						
P., theor.	2,21	2,16	—	1,69	1,35	1,15	1,01			1,37	1,10	0,95	0,84						

### II. Einige empirische Ionen-Radien nach G. und P.

	1+ NH <sub>4</sub>	1+ Ti	2+ Mn	2+ Fe	2+ Co	2+ Ni	2+ Pb	3+ Ti	3+ V	3+ Cr	3+ Mn	3+ Fe	3+ <sup>3)</sup> Rh		
G., emp.	1,43	1,49	0,91	0,83	0,82	0,78	1,32	0,69	0,65	0,64	0,70	0,67	0,68		
P., emp.	—	1,44	0,80	0,75	0,72	0,69	1,21	—	—	—	—	—	—		
	3+ La	3+ Ce	3+ Pr	3+ Nd	3+ 61	3+ Sm	3+ Eu	3+ Gd	3+ Tb	3+ Dy	3+ Ho	3+ Er	3+ Tm	3+ Yb	3+ Cp
G., emp.	1,22	1,18	1,16	1,15	—	1,13	1,13	1,11	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99
	4+ V	4+ Mn	4+ Nb	4+ Mo	4+ W	4+ U	4+ Ru	4+ Os	4+ Ir	4+ Te	4+ Pr	4+ Tb	4+ Th		
G., emp.	0,61	0,52	0,69	0,68	0,68	1,05	0,65	0,67	0,66	0,89	1,00	0,89	1,10		
P., emp.	0,59	0,50	0,67	0,66	0,66	0,97	0,63	0,65	0,64	0,81	0,92	—	1,02		

Verringerung der Koordinationszahl hat Verkürzung der Ionen-Abstände zur Folge, Vergrößerung der Koordinationszahl vergrößert die Ionen-Abstände. Einige Beispiele mögen dies erläutern:

<sup>1)</sup> Die Radien F (1,33) und O (1,32) nach WASASTJERNA.

<sup>2)</sup> Nach „Geochemische Verteilungsgesetze VIII“, gedruckt 31. 1. 1927; die anderen Radien nach Teil VII dieser Publikation, 1926.

<sup>3)</sup> Die Daten für die dreiwertigen Kationen von Ti, V, Cr, Mn, Fe und Rh abgeändert nach Maßgabe der relativen Radien, welche W. H. ZACHARIASEN (164) gefunden hat.



Abnahme der Koordinationszahl	Strukturtypen	Abnahme des Abstandes A X
$8 \longrightarrow 6$ $6 \longrightarrow 4$	$\text{CsCl} \longrightarrow \text{NaCl}$ $\text{NaCl} \longrightarrow \text{ZnS}$	$3\%$ $5-8\%$

Diese Abnahme der Abstände kompensiert ungefähr den Unterschied der BORN'schen elektrostatischen Gitterenergien.

P. NIGGLI hat vor kurzem bestritten (88), daß eine derartige gesetzmäßige Verknüpfung zwischen Koordinationszahl und Partikelabstand bestehe, in einer späteren Publikation (92) gibt er zwar das Bestehen der Erscheinung zu, behauptet aber die Abstandsänderungen seien nur klein, verglichen mit den Unterschieden der elektrostatischen Energie. Dies ist jedoch unzutreffend <sup>1)</sup>.

Änderung der Koordinationszahl	Änderung des Partikelabstandes	Änderung der MADELUNG'schen Konstanten
$8 \longrightarrow 6$ $6 \longrightarrow 4$	$3\%$ $5-8\%$	$1\%$ $6\%$

Als weitere Beispiele der gesetzmäßigen Abstandsänderung seien erwähnt: die Abstände Sr—O im SrO (Koordinationszahl 6 von O gegen Sr) und im SrZrO<sub>3</sub> (Koordinationszahl 12 von O gegen Sr)

Abstand Sr—O	
SrO	2,57
SrZrO <sub>3</sub>	2,89

Um über die Möglichkeit der Voraussage von Partikelabständen mittels der Ionen-Radien zu orientieren, sollen im folgenden einige willkürlich herausgegriffene Abstände aus neueren Kristallstrukturbestimmungen mitgeteilt werden. Zum Vergleich sind die Daten der NIGGLI'schen Abstandstabellen angeführt. Bei den berechneten Abständen ist der Einfluß der Koordinationsänderung 6—4 wie üblich mit  $-6\%$  berücksichtigt.

#### Abstände in Vierer-Koordination

Kristall	A—X	Abstand gefunden	Abstand berechnet aus Ionen-Radien		Abstand nach NIGGLI's Abstandstabelle
			GOLDSCHMIDT <sup>1)</sup>	PAULING	
Diopsid	Si—O	1,61	1,61	1,70	1,5—1,9
Beryll	Si—O	1,58	"	"	"
Thortveitit	Si—O	1,62	"	"	"
Benitoit	Si—O	1,62	"	"	"
Titanit	Si—O	1,64	"	"	"
Enstatit	Si—O	1,58	"	"	"
Sillimanit	Al—O	ca. 1,7	1,78	1,79	1,5—1,9
Helvin	Mn—S	2,50	2,49	2,48	2,5—2,6

<sup>1)</sup> Eingehende Erörterungen über diese Frage findet man bei L. PAULING, Zeitschr. f. Krist. 1928, Bd. 67, S. 377 und 1929, Bd. 69, S. 34.

## Abstände in Sechser-Koordination

Kristall	A—X	Abstand gefunden	Abstand berechnet aus Ionen-Radien		Abstand nach NIGGLI's Abstandstabelle
			GOLDSCHMIDT	PAULING	
Pseudobrookit	Ti—O	1,94	1,96	2,08	1,9—2,3
Titanit	Ti—O	1,96	"	"	"
Benitoit	Ti—O	1,97	"	"	"
Benitoit	Ba—O	2,74	2,75	2,75	2,8
Enstatit	Mg—O	2,18	2,10	2,05	2,05

Weitere Beispiele findet man bei W. L. BRAGG (14). Mitunter findet man bei Kationen mit kleiner Ladung (z. B. K oder Be) etwas größere Abstände A—X als man bei Ionenkontakt erwarten sollte, dies ist der Fall, wenn im selben Gitter noch höher geladene Kationen die Energiebilanz beherrschen, oder wenn Anionenkontakt eine weitere Annäherung A—X hindert.

## III.

Radien von Metallen und einigen nichtmetallischen Elementen für verschiedene Koordinationszahlen<sup>1)</sup>

	Li	Be	C	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
[12]	1,57	1,13	—	1,92	1,60	1,43	—	2,36	1,97
[8]	1,52	1,10	—	1,86	1,55	1,39	—	2,29	1,91
[4]	—	—	0,77	—	—	—	1,17	—	—
[3]	—	—	0,71	—	—	—	—	—	—
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
[12]	1,45	1,36	1,28	1,30	1,27	1,26	1,24	1,28	1,37
[8]	1,41	1,32	1,24	1,26	1,24	1,22	1,21	1,24	1,34
	Ge	As	Rb	Sr	Zr	Nb	Mo	Ru	Rh
[12]	1,39	1,40	2,53	2,16	1,60	1,47	1,40	1,32	1,34
[8]	1,34	1,35	2,46	2,10	1,55	1,43	1,36	1,28	1,30
[4]	1,22	—	—	—	—	—	—	—	—
	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Cs	Ba	
[12]	1,37	1,44	1,52	1,57	1,58	1,61	2,74	2,25	
[8]	1,33	1,40	1,47	1,52	1,53	1,56	2,66	2,18	
[4]	—	—	—	—	1,40	—	—	—	
	Ce	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	
[12]	1,81	1,59	1,46	1,41	1,37	1,34	1,35	1,38	
[8]	1,76	1,53	1,42	1,37	1,34	1,30	1,31	1,34	
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Th			
[12]	1,44	1,55	1,71	1,74	1,82	1,80			
[8]	1,40	1,50	1,66	1,69	1,77	1,75			

<sup>1)</sup> Der Radius ist abhängig von der Koordinationszahl, die jeweils in [ ] angeführt ist. Daß eine gesetzmäßige Abhängigkeit der Atomabstände von der Koordinationszahl besteht, dürfte bei der Fülle des vorliegenden Materials kaum bezweifelt werden. Die Darlegungen von W. HUME-ROTHERY (58), der kürzlich den entgegen-



Die gesetzmäßige Größe der Abstände der Partikeln in den Kristallgebäuden von Metallen, sowie überhaupt in den Koordinationsgittern von Elementen, ferner auch die Partikelabstände in intermetallischen Verbindungen und Mischkristallen führt uns dazu, den Atomen ebenfalls Radien zuzuschreiben. Diese Radien sind in gleicher Weise wie die Radien der Ionen in Ionengittern abhängig von der Koordinationszahl. In der vorhergehenden Tabelle (30) sind die Radien für die Koordinationszahlen 12 und 8 angegeben. Einige weitere Daten, welche kürzlich von G. HÄGG veröffentlicht wurden, finden wir in der Tabelle auf S. 135).

Der Atomradius des Rheniums ist nach der 1929 von mir mitgeteilten Messung der Gitterkonstanten (33) angegeben. Die 1931 aus dem Forschungslaboratorium des Osramkonzerns veröffentlichten Gitterkonstanten (1) sind etwas weniger genau, wie eine Nachprüfung an sehr reinem Rhenium im Göttinger mineralogischen Institute soeben ergab.

Für Niob wurde der von M. O. NEUBURGER (86) gefundene Wert, umgerechnet auch auf Zwölfer-Koordination, eingesetzt.

Auch auf dem Gebiete der Kristallchemie organischer Verbindungen hat sich die Vorstellung kugelförmiger Partikeln mit bestimmten Radien als fruchtbar erwiesen. Es würde zu weit führen, im Rahmen dieses Aufsatzes das große und wichtige Gebiet organischer Kristallgebäude zu behandeln, es sei nur auf die schöne Monographie von K. H. MEYER und H. MARK (78) über die Faserstoffe verwiesen, in welcher folgende Tabelle der Partikelradien in organischen Kristallen mitgeteilt wird.

Atom-Abstände in Kristallen der Kohlenstoff-  
Verbindungen, nach K. H. MEYER und H. MARK

Abstand C—C im Diamant	1,542 Å
C—C im Graphit	1,42
C—N Hexamethylenetetramin	1,48
C—N Harnstoff	1,07—1,30
C—O Harnstoff	1,05—1,42
C—O Kohlensäure	1,05—1,15
C—Si Carborund	1,90
C—Cl Tetrachlorkohlenstoff (Gas)	1,9
C—Br Tetrabromkohlenstoff	2,2
C—J Tetrajodkohlenstoff	2,5
C—C Stilben	1,35
C—C Kalziumcarbid	1,1

gesetzten Standpunkt vertreten hat, erscheinen mir nicht überzeugend, die von ihm angewandten Daten über die Radien der Elemente sind aus Kristallgebäuden zusammengestellt, in denen ein vergleichbarer Zustand viel weniger wahrscheinlich ist als bei der Ermittlung der Radien aus typisch metallischen Legierungen. Zur Ableitung seiner Gleichung für vierwertige Elemente benutzt er eine unrichtige Angabe über die Atomabstände des Hafniums.

Die Vorstellung der Ionen- und Atom-Radien hat sich in der Kristallchemie als sehr nützlich erwiesen. Die Abhängigkeit dieser Radien vom Bau der Atome ist bereits frühzeitig erkannt worden und durch die Beziehungen zum periodischen Systeme dargestellt worden. Die wellenmechanischen Berechnungen von PAULING haben sodann den quantitativen Zusammenhang zwischen Atombau und Ionen-Radien sehr schön zum Ausdruck gebracht und die Beziehungen der Atom-Radien zu den Quantenzahlen der Metalle sind durch W. HUME-ROTHERY (59) eingehend erörtert worden.

Zu den merkwürdigsten experimentellen Ergebnissen der neuen Kristallchemie gehört die Auffindung der Lanthanidenkontraktion. Die Tatsache, daß in der Reihe der Lanthaniden, der Elementenreihe von Lanthan (Ordnungszahl 57) bis Cassiopeium (Ordnungszahl 71) eine regelmäßige Abnahme der Ionen-Radien mit steigender Ordnungszahl stattfindet, ist zuerst bekanntlich an den Sesquioxiden durch Kristallstrukturmessungen, an den Sulfatoktohydraten durch Bestimmungen des spezifischen Gewichtes festgestellt worden. Die Lanthanidenkontraktion hat zur Folge, daß der Ionen-Radius des Holmiums etwa gleich jenem des Yttriums ist, trotz der viel niedrigeren Ordnungszahl des Yttriums, und daß die Ionen-Radien der auf das Holmium folgenden Lanthaniden zwischen jenen des Yttriums und des Scandiums eingereiht werden können. Es ist bekannt, wie jene Entdeckung dazu führte, nicht nur die natürlichen Assoziationsgesetze der Lanthaniden in Mineralen zu verstehen, sondern auch für das chemische und speziell auch das kristallchemische Verhalten der Lanthanidenionen eine einfache Erklärung lieferte.

Die Tatsache der Lanthanidenkontraktion ist inzwischen auch durch neuere Messungen wiederum bestätigt worden. Wir können die Daten von I. OFTEDAL (98) über die Gitterdimensionen der hexagonalen Trifluoride oder die Ergebnisse von M. v. STACKELBERG (125) über die Gitterkonstanten der tetragonalen Dikarbide der gleichen Elemente anführen.

Element	Ordnungszahl	OFTEDAL		V. STACKELBERG	
		Gitterdimensionen des		Gitterdimensionen des	
		Trifluorids	MF <sub>3</sub>	Dikarbides	MC <sub>2</sub>
		a	c	a	c
La	57	7,329 Å	7,163 Å	5,54 Å	6,55 Å
Ce	58	7,273	7,124	5,48	6,48
Pr	59	7,218	7,061	5,44	6,38
Nd	60	7,196	7,021	5,41	6,23
Sm	62	7,15	6,98		

Man erkennt in beiden Verbindungsreihen die regelmäßige Abnahme der Gitterdimensionen mit steigender Ordnungszahl des Lanthanidenelementes, eben bedingt durch die Lanthanidenkontraktion.



Wenn wir daher in der Literatur die Angabe (137) finden, daß bei isomorphen Kristallgebäuden der Lanthanidenreihe die Gitterdimensionen mit steigender Ordnungszahl nicht sinken, sondern im Gegenteil mit steigender Ordnungszahl ansteigen, also  $\text{La} < \text{Ce} < \text{Pr} < \text{Nd}$ , so kann man mit völliger Sicherheit sagen, daß die betreffenden Angaben unzutreffend sein müssen.

Die Existenz der Lanthanidenkontraktion ist ja nicht nur durch die direkten Messungen an Verbindungen der Lanthanidenreihe sichergestellt, sondern auch durch den Vergleich der Ionen-Radien von Zirkonium und Hafnium und vielen anderen analogen Elementenpaaren.

Die Lanthanidenkontraktion ist bedingt durch das Gleichbleiben der chemischen Wertigkeit (dreiwertig positive Ionen der Lanthaniden) bei steigender Kernladung im Intervalle der Elemente von Lanthan (Kernladung 57) bis Cassiopeium (Kernladung 71).

Auch in anderen Teilen des periodischen Systems finden wir ähnliche, wenn auch viel kürzere und weniger regelmäßige Reihen, wie in der Reihe der zweiwertig positiven Ionen von Kalzium bis Zink und von Strontium bis Cadmium. Die Erscheinung der Volumverminderung bei steigender Ordnungszahl hat NIGGLI bekanntlich bereits 1921 als auffällig erkannt und als „Rekurrenz“ bezeichnet.

Am nächsten der Reihe der Lanthaniden vergleichbar ist jedoch eine Reihe der vierwertig positiven Ionen die an den letzten Stellen des uns bekannten Elementensystems beginnt. Es handelt sich um eine Kontraktion, die in den Radien von vierwertig positivem Thorium und vierwertig positivem Uran zum Ausdruck kommt.

Element	Ordnungszahl	Radius des vierwertig positiven Ions
Thorium	90	1,10 Å
Uran	92	1,06 Å

Falls die auf Uran folgenden Elemente bekannt wären, würde man an deren vierwertig positiven Ionen den weiteren Verlauf der Kontraktion messend verfolgen können und zu einer der Lanthanidenreihe analogen Reihe der „Thoriden“ gelangen. Bereits beim vierwertig positiven Uran zeigen sich in tief gelegenen Elektronenschalen ähnliche energetische Verhältnisse, wie bei den Ionen der gefärbten Lanthaniden, wir finden an Lösungen des vierwertig positiven Uran-Ions scharfe Absorptionsspektren von ganz ähnlicher Art, wie bei gefärbten Lanthaniden, das Uran würde etwa dem Praseodym in der Lanthanidenreihe entsprechen. Wir können nach Maßgabe dieser Analogie ohne weiteres die Ionen-Radien der auf Uran folgenden, unbekannten Elemente voraussagen und die Kristallstrukturen ihrer Verbindungen angeben. Auch in dem periodischen Systeme in der

Darstellung von BOHR wird eine neue Komplettierungsreihe am Ende des heute bekannten periodischen Systems als wahrscheinlich angedeutet<sup>1)</sup>.

### III. Die Arten der chemischen Bindung in Kristallen

Die Frage nach den Arten der chemischen Bindung, sei es im Kristalle oder im einzelnen Moleküle, ist in den letzten Jahren vielfach erörtert worden. Eine ausführliche Behandlung der vielen wichtigen Beiträge zu diesem Thema, ja sogar die bloße Aufzählung der einschlägigen Untersuchungen, würde den hier verfügbaren Raum weit überschreiten.

Es sei hier vor allem darauf hingewiesen, daß die von H. G. GRIMM vorgeschlagene Einteilungsweise der chemischen Bindungsarten in kristallisierten Körpern sich weitgehend als praktische Grundlage der Einteilung erwiesen hat, es sei diesbezüglich auf den zusammenfassenden Vortrag GRIMM's bei der Münchener Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft 1929 verwiesen (36), ferner auf eine Reihe anderer Vorträge bei der gleichen Tagung, welche als Hauptthema eben die Frage der chemischen Bindungsarten erörterte (3, 26, 31, 124).

Wir können in Kristallen, ebenso wie innerhalb eines einzelnen Moleküls zunächst drei Bindungsarten als Extremfälle unterscheiden.

1. Die Ionenbindung, hierbei sind die Bindekräfte elektrostatischer Natur und wirken zwischen abgeschlossenen Gebilden, den Ionen, welche Träger elektrischer Ladungen sind.

2. Die Valenzbindung, hierbei sind die Bindekräfte quantenmechanischer Natur und kommen zustande durch Wechselwirkung von zwei Elektronen, oder, bei mehrfacher Bindung zwischen je zwei Atomen, durch Wechselwirkung von einem Mehrfachen von zwei Elektronen.

3. Bindung durch van der Waals'sche Kräfte, meistens sehr schwache Kraftwirkungen durch elektrostatische Induktionswirkungen zwischen benachbarten Partikeln.

4. Während die ersten drei Bindungsarten sowohl als Bindekräfte in den Kristallen, als auch als Bindekräfte zwischen den Partikeln eines Moleküls im Gaszustande bekannt sind, kommt eine vierte Bindungsart, nicht als Bindungsweise von Gasmolekülen, wohl aber als Bindungsart im Kristalle vor, es ist die metallische Bindung. Bei der metallischen Bindung sind positiv geladene Gebilde, vielleicht vergleichbar den Kationen im Ionengitter eingelagert in ein entartetes Elektronengas.

<sup>1)</sup> Systematische Betrachtungen über die verschiedenen Möglichkeiten von transuranischen Elementen sind besonders von R. SWINNE durchgeführt worden.



Die Bindungsarten 1, 3 und 4 sind auch als Bindungsart zwischen den beweglichen Partikeln im flüssigen Aggregatzustande bekannt, hingegen nicht die Bindungsart 2.

Es ist leicht, Extremfälle der vier Bindungsarten als Beispiele anzuführen, so für kristallisierte Körper etwa als typischen Ionen-gitter das Kaliumfluorid, als Valenzgitter den Diamant, als Gitter mit van der Waals'schen Bindekräften das kristallisierte Argon, als metallisches Gitter etwa das Magnesium. Die Grenzen zwischen den Bindungsarten sind aber im allgemeinen nicht ganz scharf, und es erhebt sich oft die Frage nach der geeigneten Abgrenzungsweise und Zuteilung im Einzelfalle. Es gibt hierüber zahlreiche Untersuchungen. Es sei z. B. auf die sehr wichtigen Untersuchungen von W. BILTZ und Mitarbeitern hingewiesen über die Eigenschaften der Stoffe als Funktion der Bindungsart, siehe etwa die Abhandlung von W. KLEMM (67), oder auf die Arbeiten von E. RABINOWITSCH und E. THILO (118).

Eine sehr bemerkenswerte Untersuchung über die Beziehungen zwischen Ionenbindung und valenzchemischer Bindung verdanken wir L. PAULING (114).

Es darf bei Betrachtungen über die Bindungsart zwischen den Partikeln in Kristallen niemals außer acht gelassen werden, daß in einem Kristallgebäude selbstverständlich mehrere Bindungsarten nebeneinander auftreten können, so etwa in einem Molekül-gitter Valenzbindungen innerhalb des einzelnen Moleküls, van der Waals'sche Kräfte zwischen den verschiedenen Molekülen, oder etwa in einem Ionengitter, welches Radikal-Ionen enthält, Valenzbindungen innerhalb des Radikal-Ions, z. B. innerhalb eines einwertigen Anions  $\text{ClO}_4$ , hingegen Ionenbindungen zwischen den Anionen  $\text{ClO}_4$  und den Kationen des Kaliums.

H. G. GRIMM hat in sehr klarer Weise die Kombinationsmöglichkeiten der verschiedenen Bindungsarten in ein und demselben Kristallgebäude erörtert, etwa an dem Falle der Schichtengitter, in welchen die Schichtenpakete durch VAN DER WAALS'schen Kräfte miteinander verknüpft werden, während innerhalb des Komplexblattes Ionenbindung oder Valenzbindung herrschen mag.

J. D. BERNAL (9, 10) hat in mehreren Abhandlungen die Frage erörtert, ob nicht die als metallisch bezeichneten Körper in Wirklichkeit mehreren verschiedenen Bindungsarten zuzurechnen seien (vgl. auch S. 128, Fußnote 2).

Bindungsart und Partikelzustand im Kristallgebäude sind natürlich auf das engste ursächlich miteinander verknüpft und wir dürfen daher durchaus nicht erwarten, in Kristallgebäuden verschiedener Bindungsart, oder in Molekülen verschiedener Bindungsarten dieselben

Eigenschaften der Partikeln wiederzufinden, z. B. muß die Partikelgröße in Kristallen verschiedener Bindungsart im allgemeinen durchaus verschieden sein. Wir müssen daher mit der Tatsache rechnen, daß wir, je nach der Bindungsart, verschiedene miteinander nicht direkt vergleichbare Arten von Kristallgebäuden antreffen werden, in welchen die Partikelgrößen nicht direkt vergleichbar sind, wir sprechen daher von inkommensurablen Kristallgebäuden. Über die älteren Untersuchungen auf diesem Gebiete mag man sich an der Zusammenfassung von H. STEINMETZ in Bd. 12 dieses Jahrbuches orientieren. Besonders interessant sind in diesem Zusammenhange die durch Valenzkräfte aufgebauten Kristalle der Diamant-Zinkblende-Wurtzit-Typen, in welchen die Individualität der einzelnen Partikeln gegenüber dem Einflusse eines gemeinsamen Elektronenverbandes merkbar zurücktritt, während in den typischen Ionengittern ein Bau aus selbständigen Partikeln wohldefinierter Größe vorliegt. Besonders interessant ist in diesem Zusammenhange das Ergebnis von L. PAULING (113), daß in Ionengittern Rotationsbewegungen von Radikal-Ionen ohne Zerstörung des Gitterbaues stattfinden können, ein direkter Beweis für die Existenz freier Ionen mit definierbarem Radius in Kristallen.

Über die Arten des Überganges von typischen Ionengittern zu Gittern anderer Art vergleiche man auch die Darstellung in einer früheren Zusammenfassung (32, besonders S. 263—264). Über den Zusammenhang der Polarisationserscheinungen mit den Übergängen zwischen verschiedenen Bindungsarten findet man eingehende Erörterungen und zahlenmäßige Daten einerseits in der klassischen Untersuchung von F. HUND über die Energetik der Kristallgitter und den Untersuchungen von A. E. VAN ARKEL (4, 5, 6, 7), andererseits in den wichtigen Arbeiten von K. FAJANS und seiner Schule, siehe z. B. (26, 164).

Selbstverständlich ist die Bindungsweise der Partikeln von größtem Einfluß auf ihren Zustand und auf die Partikel-Radien, wie schon oben erwähnt worden ist, und dieser Einfluß äußert sich auch sehr stark, wenn wir Partikeln desselben chemischen Elementes in verschiedenen Ionisierungszuständen betrachten. So ist der Radius einer Chlorpartikel selbstverständlich viel größer bei einem einwertig negativen Anion des Chlors, etwa im Natriumchlorid, als bei der Chlorpartikel im Kaliumperchlorate, welches letztere wir formal als siebenwertig positives Ion betrachten könnten.

Bei der Angabe des Radius einer Partikel in Kristallgebäuden muß daher auch der Ladungszustand angegeben werden. So ist der Radius des vierwertig positiven Bleies,  $0,84 \text{ \AA}$ , durchaus verschieden von jenem des zweiwertig positiven Bleies,  $1,32 \text{ \AA}$ , oder der Radius



des vierwertig positiven Tellurs, 0,89 Å, ist ganz verschieden von jenem des zweiwertig negativen Tellurs, 2,11 Å.

Daß solche Unterschiede vorkommen müssen, ergibt sich bereits aus ganz einfachen modellmäßigen Betrachtungen über die Anziehung der Atomkerne auf die äußeren Teile der Elektronenhülle bei verschiedener Gesamtanzahl der Elektronen in der Hülle. Die Zustandsverschiedenheit desselben Elementes in verschiedenem Grade der Ionisierung zeigt sich auch vortrefflich in der Verschiebung der Energieniveaus, die bei der Untersuchung der Röntgenabsorptionsspektren quantitativ verfolgt werden kann, man vergleiche hierüber z. B. die Untersuchungen von O. STELLING (126). Die Behauptung, daß der Ladungszustand der Ionen, beziehungsweise der Wertigkeitszustand der Atome, ohne Einfluß auf die Partikel-Radien sei, gehört daher in das Reich der Fabeln, und gerade die Einzelheiten der Partikelabstände und der Partikelanordnung werden uns in vielen Fällen Aufschluß über Bindungsart und Zustand der Atome in Kristallgebäuden liefern können. Es hat daher gar keinen Sinn, Tabellen über Partikelabstände in Kristallgebäuden aufzustellen, in denen nicht einmal versucht wird, die Abstände nach Maßgabe der Koordinationszahlen und des chemischen Verbindungstypus zu ordnen.

Ein experimentelles Hilfsmittel, welches geeignet sein dürfte, besonders in Ionengittern Aufschlüsse über den Einfluß der Nachbarbausteine auf den Zustand eines Ions zu liefern, dürfte die Untersuchung der Absorptionsspektren von Ionen der farbigen Lanthaniden in Kristallgittern sein.

#### IV. Neuere Arbeiten über die Kristallchemie einfacher Verbindungen.

Im folgenden sollen einige neuere Ergebnisse der Kristallchemie, wesentlich seit 1928, kurz besprochen werden. Die Zusammenstellung macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit; dieselbe hat den Zweck, Ergänzungen zu früheren Zusammenstellungen über dasselbe Thema zu liefern und an einer Reihe von Beispielen die Fruchtbarkeit der neuen Prinzipien darzutun. Die Ergebnisse sind geordnet nach den Verbindungstypen, und zwar werden Verbindungstypen der Formeln  $AX$ ,  $AX_2$ ,  $AX_3$ ,  $AX_4$ ,  $A_2X_3$ ,  $ABX_3$ ,  $ABX_4$  und  $A_2BX_4$  behandelt. In einem besonderen Kapitel folgen dann neuere Ergebnisse über die Kristallchemie der Silikate. Bezüglich der früheren Literatur und der älteren Ergebnisse der Kristallchemie sei auf den Aufsatz von H. STEINMETZ in Bd. 12, 1927, dieses Jahrbuches verwiesen.

Kristallstrukturen organischer Verbindungen sind hier nicht behandelt, es sei aber darauf hingewiesen, daß von R. W. G. WYCKOFF

und S. B. HENDRICKS zahlreiche alkylsubstituierte Ammoniumverbindungen studiert worden sind (siehe das Literaturverzeichnis), welche wichtiges Material über die Dimensionen organischer Radikale liefern werden.

### Verbindungen AX

Unter den neueren Ergebnissen über Verbindungen der Formel AX kann erwähnt werden, daß zahlreiche neue Beispiele für Strukturen des Nickelarsenidtypus beschrieben worden sind. Der Nickelarsenidtypus tritt bekanntlich dann auf, wenn ein Metall der sogenannten Übergangsreihen, also ein Metall mit unvollständig ausgebauter nächstäußerer Elektronenschale mit einem Elemente verbunden wird, dessen Anionen leicht polarisierbar sind. Strukturen dieser Art wurden zuerst von AMINOFF und ALSÉN bei Verbindungen der Elemente Fe, Co, Ni aufgefunden, später wurden, durch die Arbeiten des Osloer Instituts solche Kristallgebäude, entsprechend unseren Erwartungen, auch bei Verbindungen des Mangans, Chroms, Palladiums und Platins hergestellt und untersucht, es sei diesbezüglich vor allem auf Untersuchungen von I. OFTEDAL (93, 94, 97) und von L. THOMASSEN (134, 135, 136) verwiesen, fernerhin sind Kristallgebäude desselben Strukturtypus auch bei Verbindungen des Kupfers und des Goldes nachgewiesen.

Als der zweite Partner in den Kristallgebäuden des Nickelarsenidtypus sind bisher Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, Antimon und Zinn beobachtet worden.

In den Kristallstrukturen des Nickelarsenidtypus kann man, wie F. LAVES gezeigt hat (68), eine hübsche gesetzmäßige Abhängigkeit der Gitterdimensionen und dementsprechend des Achsenverhältnisses  $c:a$  von der Größe der beteiligten Atomarten beobachten. Die Länge der  $c$ -Achse ist wesentlich abhängig von der Art des elektropositiveren Partners, die Länge der  $a$ -Achse wächst mit steigendem Radius des elektronegativeren Partners.

Es sei hier auch an die Beziehung erinnert, welche zwischen der Kristallstruktur gewisser Elemente der Ordnungszahl  $Z$  und der Verbindungen AX aus Elementen der Ordnungszahl  $(Z-n)$  ( $Z+n$ ) besteht (man vgl. auch S. 131), wie etwa zwischen

BN	und	CC	(Verf. und O. HASSEL 1927)
Bornitrid		Graphit	
oder CO	und	NN	(L. VEGARD <sup>1)</sup> 1930).

Die Verbindungen der Formel AX liefern zahlreiche schöne Beispiele für Morphotropie mittels Substitution von Partikeln verschiedener Größe.

<sup>1)</sup> L. VEGARD, Struktur und Leuchtfähigkeit von festem Kohlenoxyd. Zeitsch. f. Physik 1930, Bd. 61, S. 185.

Wenn wir das Bor durch Aluminium ersetzen, so gelangen wir von dem Bornitride mit der Koordinationszahl 3 zu dem Aluminiumnitride mit der Koordinationszahl 4, wenn wir in dem Zinkoxyde das Zink durch das größere Cadmium ersetzen, so von der Wurtzitstruktur (Koordinationszahl 4) des  $\text{ZnO}$  zu der Natriumchloridstruktur (Koordinationszahl 6 des  $\text{CdO}$ ).

Wenn wir umgekehrt im  $\text{CdO}$  den Sauerstoff durch Schwefel, Selen und Tellur substituieren, gelangen wir von der Natriumchloridstruktur zunächst zu der Wurtzitstruktur des Greenockites  $\text{CdS}$ , bei Substitution des Schwefels durch Selen wird das Stabilitätsgebiet der Wurtzitstruktur vermindert, zugunsten der Zinkblendestruktur, bis schließlich bei  $\text{CdTe}$  nur noch die Zinkblendestruktur auftritt.

### Verbindungen $\text{AX}_2$

Die mannigfaltigen Kristallgebäude des Zirkoniumdioxides sind in neuerer Zeit mehrfach Gegenstand näherer Untersuchung gewesen. Nach dem Radienquotienten  $R_{\text{Zr}}:R_{\text{O}}$  der beteiligten Ionen  $0,87:1,32 = 0,66$  steht das Zirkoniumdioxid nahe der Grenze der Radienquotienten für Rutilstrukturen einerseits, Fluoritstrukturen andererseits. Wir haben hier einen jener Fälle, in welchen wir, an der Grenze zwischen zwei geometrisch sehr einfachen Typen hochsymmetrischer Koordinationsgitter niedrigen symmetrische Strukturen antreffen. Bei niedrigen Temperaturen ist die monokline Struktur des Baddeleyittypus stabil, bei höheren Temperaturen eine schwach tetragonal deformierte Fluoritstruktur; durch Zusatz geringer Mengen von Magnesiumoxyd kann, wie ich gezeigt habe, bis zu tiefen Temperaturen hinab eine kubische Fluoritstruktur stabil gemacht werden. Die Zellengröße des monoklinen Baddeleyits wurde von K. YARDLEY (171) bestimmt, später hat F. EBERT (120) die Strukturarten des  $\text{ZrO}_2$  röntgenographisch untersucht.

Mit den Kristallarten des Zirkoniumdioxides haben sich auch W. COHN u. S. TOLKSDORF (21) beschäftigt, diese Untersuchungen haben unser Wissen über die Stabilitätsbereiche und die Bildungsbedingungen der verschiedenen Phasen wesentlich bereichert. Ihre Darlegungen über die kristallographischen Beziehungen zwischen den Kristallarten des Zirkoniumdioxides einerseits, des Siliciumdioxides andererseits entbehren aber jeder inneren Berechtigung. Man darf nicht nach den äußeren Symmetriearten zwei Kristallgebäude ganz verschiedenen Baues miteinander parallelisieren, beispielsweise den Cristobalit mit der kubischen Kristallart des Zirkoniumdioxides, wie es die genannten Autoren getan haben.

Für die Schichtengitter des Cadmiumjodidtypus wurden in den letzten Jahren zahlreiche neue Beispiele aufgefunden, es sei hinge-



wiesen auf die Untersuchungen von A. FERRARI (28) über Dijodide von Metallen der Eisengruppe.

Wir können weiterhin Untersuchungen über zahlreiche Sulfide, Selenide, Telluride, Phosphide, Arsenide und Antimonide der Formel  $AX_2$  nennen, welche von I. OFTEDAL (95, 96) und von L. THOMASSEN (134, 135, 136) ausgeführt worden sind. Uns interessiert an dieser Stelle insbesondere der morphotrope Übergang zwischen der Pyritstruktur einerseits, den Schichtengittern  $AX_2$  andererseits (32, 35). Im Pyrite ist das molekülähnliche Gebilde  $S_2$ , dessen Dimensionen ja dem Gasmoleküle  $S_2$  sehr ähnlich sind, einem flächenzentrierten Eisengitter eingelagert, in den Schichtengittern  $AX_2$  des Cadmiumjodidtypus sind Ionen des Schwefels vorhanden, in den Schichtengittern des Molybdänglanztypus ist das Gebilde  $S_2$  zwar noch geometrisch erkennbar, aber bereits stark auseinander gezerrt, entsprechend der beginnenden Aufspaltung in einzelne Ionen. Man sollte erwarten, daß eine Aufspaltung des Moleküls  $X_2$  unter Bildung von Atom-Ionen am leichtesten von solchen Metallen erzielt wird, deren Valenzelektronen locker gebunden sind, also Metallen mit großem Atom-Radius im metallischen Zustande. Ordnen wir diejenigen Metalle, welche Verbindungen der Formel  $AX_2$  mit Schwefel, Selen oder Tellur zu bilden befähigt sind, nach Maßgabe der Atom-Radien, so beobachten wir tatsächlich bei einer bestimmten Radiengröße des Metalls eine scharfe Grenze zwischen jenen Metallen welche Pyritstrukturen und jenen welche Schichtengitter liefern. Die Grenze liegt bei einem Werte des Metallatom-Radius (in Zwölfer-Koordination) zwischen 1,34 Å und 1,37 Å.

Metall	Radius [12]						Struktur	} Schichtengitter	
Zr	1,60	ZrS <sub>2</sub>	ZrSe <sub>2</sub>			Typus	CdJ <sub>2</sub>		
Sn	1,58	SnS <sub>2</sub>				Typus	CdJ <sub>2</sub>		
Ti	1,45	TiS <sub>2</sub>	TiSe <sub>2</sub>	TiTe <sub>2</sub>		Typus	CdJ <sub>2</sub>		
W	1,41	WS <sub>2</sub>	WSe <sub>2</sub>	WTe <sub>2</sub>		Typus	MoS <sub>2</sub>		
Mo	1,40	MoS <sub>2</sub>	MoSe <sub>2</sub>	MoTe <sub>2</sub>		Typus	MoS <sub>2</sub>		
Pt	1,38	PtS <sub>2</sub>	PtSe <sub>2</sub>	PtTe <sub>2</sub>		Typus	CdJ <sub>2</sub>		
Pd	1,37			PdTe <sub>2</sub>		Typus	CdJ <sub>2</sub>		
Os	1,34	OsS <sub>2</sub>	OsSe <sub>2</sub>	OsTe <sub>2</sub>	} Pyrittypus				
Ru	1,32	RuS <sub>2</sub>	RuSe <sub>2</sub>	RuTe <sub>2</sub>					
Mn	1,30	MnS <sub>2</sub>		MnTe <sub>2</sub>					
Fe	1,27	FeS <sub>2</sub>							
Co	1,26	CoS <sub>2</sub>	CoSe <sub>2</sub>						
Ni	1,24	NiS <sub>2</sub>	NiSe <sub>2</sub>						

Vergleichen wir nun, unter Beibehaltung des metallischen Anteils, die Gebilde  $S_2$ ,  $Se_2$ ,  $Te_2$  und  $P_2$ ,  $As_2$ ,  $Sb_2$ , so finden wir, daß beispielsweise das Platin die Gebilde  $S_2$ ,  $Se_2$  und  $Te_2$  aufzuspalten vermag, nicht aber die Gebilde  $P_2$ ,  $As_2$ ,  $Sb_2$ , wie folgende Tabelle zeigt:

Verbindungen $AX_2$ des Platins	
Typus $CdJ_2$	Typus $FeS_2$ (Pyrit)
$PtS_2$	$PtP_2$
$PtSe_2$	$PtAs_2$
$PtTe_2$	$PtSb_2$

Von anderen neuen Ergebnissen auf dem Gebiete der Strukturen  $AX_2$  sei erwähnt, daß L. PAULING (106, 109) eine genaue Untersuchung über die Kristallstruktur des Cadmiumchlorides,  $CdCl_2$ , durchgeführt hat, die einen neuen Typus der Schichtengitter ergab. Eine ganze Reihe von Verbindungen, über welche z. T. bereits Untersuchungen italienischer Forscher vorlagen, gehören zu diesem Typus, so z. B.  $NiCl_2$ ,  $IrCl_2$ .

Es sei an dieser Stelle auch erwähnt, daß R. W. G. WYCKOFF und Mitarbeiter (166, 168, 169) die Strukturen zahlreicher komplexer Verbindungen der Formel  $A_2X$  untersucht hat, worin X ein zweiwertig negatives Komplex-Ion der Formel  $BY_6$  ist, beispielsweise  $SnCl_6$  oder  $Sn(OH)_6$ , während A ein einwertig positives Ion alkylsubstituierter Ammoniums ist. Substanzen dieser Art bilden nach WYCKOFF's schönen Untersuchungen Gitter von fluoritähnlichem Baue (Antifluorit), worin das Fluor durch Ammoniumbasen ersetzt ist, das Kalzium durch ein komplexes Anion mit Sechser-Koordination.

Es ist von besonderem Interesse, daß, bei ausgesprochen polarem Bau der Partikeln X in der komplexen Verbindung  $AX_2$ , auch hier der Strukturtypus des Cadmiumjodides in Erscheinung tritt (167), nämlich bei dem Monoäthyl-Ammonium-Chlorostannat  $(NH_3C_2H_5)_2SnCl_6$ . Es wäre dies ein Anticadmiumjodid, in welchem Cadmium durch das zweiwertig negative Ion  $SnCl_6$  ersetzt ist, Jod durch das einfach positive, stark polar gebaute  $(NH_3C_2H_5)$ .

Unter den Strukturen von Verbindungen  $AX_2$  können wir endlich auch einige Molekülgitter erwähnen. Nach einer Untersuchung von L. VEGARD (138) soll  $N_2O_4$  ein Molekülgitter aus linearen Einzelmolekülen  $NO_2$  bilden. Diese Struktur ist nicht vereinbar mit der Vermutung, daß dem Moleküle des  $NO_2$  eine gewinkelte Form zukommen sollte (vgl. S. 124), und steht auch im Widerspruche zu der Stabilität des Doppelmoleküles  $N_2O_4$ .

Die Verbindungen  $H_2S$  und  $H_2Se$  sind von G. NATTA (84, 85), sowie später auch von L. VEGARD (139) studiert worden. Sie bilden kubisch flächenzentrierte Gitter. Unter Annahme eines kugelförmigen Moleküls sind die Molekülradien  $R_{H_2S} = 2,05 \text{ \AA}$ ,  $R_{H_2Se} = 2,14 \text{ \AA}$ . Daß es sich hierbei um typische Molekülgitter handelt, deren Moleküle nur durch van der Waals'sche Kräfte aneinandergebunden sind, ergibt sich ganz klar aus den niedrigen Schmelz- und Siedetemperaturen.

Von physikalischem Interesse ist ein Vergleich dieser Gitter mit den Edelgasen Argon und Krypton, wegen der, zuerst von H. G. GRIMM gestellten Frage, ob nicht in bezug auf Partikelradien Ähnlichkeit zwischen den Molekülen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{Se}$  einerseits, den entsprechenden Edelgasen andererseits vorliegt. Auch bei den Edelgasen sind die Partikeln im Kristallgitter nur durch van der Waals'sche Kräfte aneinandergebunden, so daß die Kristalle dieser beiden Körperklassen zweifellos in bezug auf Partikelabstände kommensurabel sind. Über die Kristallstruktur der Edelgase Xenon und Krypton liegen Untersuchungen von A. NASINI und G. NATTA (82) vor, die Struktur des Argons ist schon früher bestimmt worden.

#### Der Vergleich

$$R_{\text{H}_2\text{S}} = 2,05, R_{\text{A}} = 1,92, R_{\text{H}_2\text{Se}} = 2,14, R_{\text{X}} = 2,04$$

zeigt, wie zu erwarten, einen nur wenig kleineren Radius der Edelgase.

Wir können, nach Maßgabe der Radienquotienten, bei den Verbindungen der Formel  $\text{AX}_2$  lehrreiche morphotrope Reihen aufstellen, in denen der gesetzmäßige Zusammenhang zwischen Koordinationszahlen und Radienquotienten klar ersichtlich wird. Eine solche Reihe, die schon 1926 erkannt wurde, ist

Strukturtypus	Kohlendioxyd	Cristobalit	Rutil	Fluorit
Beispiel	$\text{CO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{ThO}_2$
Koordinationszahlen	2 und 1	4 und 2	6 und 3	8 und 4

Der Einfluß der Polarisationserscheinungen ist schön erkennbar in der Reihe

Strukturtypus	Fluorit	Cadmiumchlorid	Cadmiumjodid
Beispiele	$\text{CdF}_2$	$\text{CdCl}_2$	$\text{CdJ}_2, \text{Cd}(\text{OH})_2$

### Verbindungen $\text{AX}_3$

Über den Bau von Verbindungen  $\text{AX}_3$  liegen bereits einige Daten vor, welche es ermöglichen, kristallchemische Beziehungen zu erkennen.

Über die wasserfreien Fluorverbindungen dreiwertiger Metalle ist folgendes bekannt.

Die Verbindungen  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{CoF}_3$  bis zu den Fluoriden dreiwertiger Platinmetalle ( $\text{RhF}_3$ ,  $\text{PdF}_3$ ) kristallisieren trigonal, mit einem Koordinationsgitter; die Koordinationszahlen sind 6 und 2, nach F. EBERT (23).

Das Trifluorid des Yttriums ist rhombisch, mit ihm sind zweifellos die Fluoride der Reihe Gadolinium-Cassiopeium isomorph. Für das Trifluorid des Wismuts wird von O. HASSEL der Strukturtypus des  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{J}_3$  angegeben, eine entsprechende, in reinem Zustand noch nicht bekannte Kristallart des Yttriumfluorides findet sich in isomorpher



Mischung mit Kalziumfluorid im Minerale Yttrifluorit und in entsprechenden synthetischen Mischkristallen. Die Fluoride der Lanthaniden der Cer-Gruppe, also der Lanthaniden mit größtem Ionen-Radius,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{PrF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$  und  $\text{SmF}_3$  bilden nach I. OFTEDAL (98) Kristallgebäude eines eigenen Typus, des Tysonit-Typus, entsprechend dem natürlichen Mischkristall der Lanthanidenfluoride der Cer-Gruppe (siehe auch S. 92).

Die Beziehungen der Isomorphie und Morphotropie der Trifluoride sind demnach offenbar sehr ähnlich den Beziehungen der Sesquioxyde.

Dreiwertige Metalle, deren Oxyde die Struktur des Korundes aufweisen, bilden Fluoride mit der Struktur des  $\text{AlF}_3$ , die Metalle, welche Sesquioxyde des C-Typus besitzen, dürften Fluoride des  $\text{YF}_3$ -Typus bilden, die dreiwertigen Metalle mit größtem Ionen-Radius, deren Sesquioxyde die A-Struktur der Lanthanidenoxyde zeigen, bilden Trifluoride des Tysonit-Typus.

Die Umschlagpunkte für die Morphotropie sind offenbar an die gleichen oder sehr ähnliche Grenzwerte der Kationen-Radien geknüpft, wie bei den Sesquioxyden. Dies ist auch begreiflich, die entscheidende Größe ist der Radienquotient Kation: Anion: nun sind die Anionen des Sauerstoffs und des Fluors in bezug auf Radius bekanntlich sehr ähnlich, die Umschlagpunkte der Fluoride müssen daher bei den gleichen Metallen erwartet werden, wie bei den Oxyden.

Die Trichloride, Tribromide und Trijodide sind gekennzeichnet durch einen sehr starken Einfluß der Polarisationserscheinungen auf den Kristallbau. Zu der starken Polarisierbarkeit der einwertig negativen Ionen des Chlors, Broms und Jods tritt noch der Umstand, daß die Kationen dreiwertiger Metalle im allgemeinen eine noch stärker polarisierende Wirkung ausüben als die Kationen zweiwertiger Metalle, da die verstärkte Ladung und der meist kleinere Radius sich im gleichen Sinne auswirken. Wir finden daher bei den bisher untersuchten Trichloriden, Tribromiden und Trijodiden typische Schichtengitter. Es seien hier die Untersuchungen von N. WOOSTER (163) über  $\text{CrCl}_3$  und von H. BRÄKKEN (12) über  $\text{AsJ}_3$ ,  $\text{SbJ}_3$  und  $\text{BiJ}_3$  erwähnt. Auch Molekülgitter können bei manchen Verbindungen dieser Art erwartet werden.

### Verbindungen $\text{AX}_4$

Über Verbindungen  $\text{AX}_4$  liegen bisher nur recht spärliche Strukturdaten vor. Wir wissen, daß  $\text{GeJ}_4$  und  $\text{SnJ}_4$  kubische Molekülgitter bilden, zu diesen gehören auch, nach unveröffentlichten Daten von I. OFTEDAL,  $\text{SiJ}_4$  und  $\text{TiJ}_4$ . Nach Maßgabe des Radienquotienten  $R_{\text{Metall}} : R_{\text{Jod}}$ , wobei als Radius des metallischen Bestandteils der Radius

des vierwertig positiven Ions gewählt wird, als Radius des Jods der Ionen-Radius des negativ einwertigen Jods, darf man erwarten, daß bei wesentlich größerem Metall-Ion eine neue Struktur der Tetraiodide auftreten wird, und zwar bei einem Quotienten von etwa 0,41, entsprechend einem Radius des Metall-Ions von 0,89 Å. Etwa vom Zirkontetraiodide an sollte demnach ein neuer Strukturtypus auftreten. Unveröffentlichte Untersuchungen von I. OFTEDAL scheinen dies zu bestätigen.

Eine Untersuchung von H. HANSEN über den Bau des Zirkonium-tetrachlorides <sup>1)</sup> ist nach so unzulänglichen experimentellen und rechnerischen Verfahren ausgeführt, daß sein Ergebnis mit Bestimmtheit als unrichtig angesprochen werden darf. Das Resultat, daß ein Molekülgitter vom Typus des Zinntetraiodides vorliegen soll, wird auch durch die Betrachtungen von W. KLEMM (67) äußerst unwahrscheinlich gemacht.

Von großem Interesse in Verbindung mit der Frage der Kristallstruktur von Verbindungen  $AX_4$  sind die schönen Ergebnisse von R. WIERL (162) über Elektronenbeugung an gasförmigen Molekülen, durch welche wir über Form und Größe der Moleküle von Tetrahalogeniden ausgezeichnet informiert sind. Es wird besonders interessant sein, an ein und demselben Stoffe die Form und Größe der Moleküle im Gaszustande und im Kristallzustande vergleichen zu können. Man darf vielleicht schon voraussagen, daß in den typischen Molekülgittern wahrscheinlich recht ähnliche Atomabstände zu erwarten sind, wie im Molekül des Gases, da die Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen eines Molekülgitters im allgemeinen gering sein muß, verglichen mit der Wechselwirkung der Atome innerhalb des Moleküles.

Besonders einfache Ergebnisse über die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Kristallbau sind wiederum bei den Tetrafluoriden zu erwarten, bei denen der Einfluß des Größenverhältnisses der Atome am reinsten in Erscheinung treten muß.

### Verbindungen $A_2X_3$ und $ABX_3$

Als Beispiele von eingehend untersuchten Verbindungen der Formel  $A_2X_3$  seien die Sesquioxyde  $A_2O_3$  genannt. Nachdem schon in einer Reihe älterer Arbeiten diese Verbindungsreihe im Osloer Mineralogischen Institute untersucht worden ist — an dieser Verbindungsreihe wurde eine Reihe kristallchemischer Gesetzmäßigkeiten zum erstenmal festgestellt — hat W. H. ZACHARIASEN (174) in einer umfassenden Monographie über Sesquioxyde und Verbindungen  $ABO_3$  ausführliche Strukturdaten gebracht. Später hat L. PAULING (105) für den Strukturtypus A der Lanthaniden-Sesquioxyde einen neuen

<sup>1)</sup> Zeitschr. phys. Chem. (B) 1930, Bd. 8, S. 1.

Strukturvorschlag veröffentlicht, der zwar mit den bisher beobachteten Intensitäten der Röntgenreflexe weniger gut übereinstimmt (175), als der ursprüngliche Strukturvorschlag ZACHARIASEN's, der aber in Bezug auf Koordinationstypus und Atomabstände recht wahrscheinlich sein dürfte. Für eine zweite Kristallart der Lanthaniden-Sesquioxyde hat PAULING (110) ebenfalls eine Modifikation der zuerst errechneten Struktur vorgeschlagen, die zu den gleichen Intensitätsdaten führt, aber in bezug auf Koordinationstypus entschieden wahrscheinlicher ist als der erste Strukturvorschlag.

Wir können für die Sesquioxyde folgende morphotrope Reihe aufstellen, als Funktion des Radienquotien  $R_{\text{Kation}} : R_{\text{Anion}}$ :

Radienquotient $R_{\text{Kation}} : R_{\text{Anion}}$	Verbindung	Kristallbau
0,15	$B_2O_3$	Nur in glasigem Zustande bekannt.
0,43—0,52	$Al_2O_3, Ga_2O_3, Cr_2O_3, V_2O_3,$ $Fe_2O_3, Ti_2O_3, Rh_2O_3$	Korundstruktur.
0,53—0,86	$Mn_2O_3, Sc_2O_3, In_2O_3, Cp_2O_3,$ $Yb_2O_3, Tu_2O_3, Er_2O_3, Th_2O_3,$ $Ho_2O_3, Y_2O_3, Dy_2O_3, Tb_2O_3,$ $Gd_2O_3, Eu_2O_3, Sm_2O_3$	Kubische C-Struktur der Lanthaniden-Sesquioxyde.
0,81—0,89	$Dy_2O_3, Tb_2O_3, Gd_2O_3, Eu_2O_3,$ $Sm_2O_3, Nd_2O_3, Pr_2O_3, Ce_2O_3$	B-Kristallarten der Lanthaniden-Sesquioxyde.
0,86—0,92 und wohl darüber hinaus	$Sm_2O_3, Nd_2O_3, Pr_2O_3, Ce_2O_3,$ $La_2O_3$	Trigonale A-Struktur der Lanthaniden-Sesquioxyde.

Es zeigt sich hier also eine morphotrope Reihe, die fünf Strukturarten umfaßt: in dieser Reihe ist die Art der auftretenden Kristallstruktur von der Größe der Ionen-Radien allein abhängig. Die Kristallstrukturen der Sesquioxyde  $As_2O_3$  und  $Sb_2O_3$  können in diese Reihe nicht eingeordnet werden, es handelt sich hier nicht um Koordinationsgitter typischer Ionen, sondern um Molekülgitter, in denen Arsen und Sauerstoff wohl durch Valenzbindungen miteinander verknüpft sind.

Die Kristallstrukturen der Verbindungen der Formel  $ABX_3$  stehen, wie schon früher eingehend gezeigt, in manchen Fällen in sehr naher Beziehung zu den Strukturen von Stoffen  $A_2X_3$ , nämlich in allen jenen Fällen, in denen die Radien der Partikeln A nur wenig von den Radien der Partikeln B verschieden sind.

Zwei Beispiele mögen dies erläutern:

Es herrscht nahe Verwandtschaft zwischen den Strukturen von

$FeMnO_3$  Bixbyit und  $Mn_2O_3$  (C-Kristallart)

$FeTiO_3$  Ilmenit und  $Fe_2O_3$ , Eisenglanz.

Bei den Kristallgebäuden der Verbindungen  $A_2X_3$  sei auch an die kristallchemische Verwandtschaft zwischen dem  $\gamma$ - $Al_2O_3$  und dem



Spinell erinnert, die ihr Gegenstück bekanntlich in der Analogie des gleich gebauten ferromagnetischen Eisenoxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit Magnetit findet. Über die Mischkristalle von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  hat F. RINNE<sup>1)</sup> sehr eingehende Untersuchungen ausgeführt. Über den Kristallbau des sogenannten  $\beta$ -Aluminiumoxydes ist vor kurzem eine eingehende Untersuchung von W. L. BRAGG, C. GOTTFRIED und J. WEST<sup>2)</sup> veröffentlicht worden; nach dem Ergebnis wäre das  $\beta$ -Aluminiumoxyd den Alkali-Aluminaten zuzuzählen.

Es sei ferner auf die altbekannte Analogie der Reihen der Nitrate einwertiger Metalle und der Karbonate zweiwertiger Metalle nochmals hingewiesen.

Kalkspat-Typus	$\text{LiNO}_3$ $\text{NaNO}_3$ $\text{KNO}_3$	$\text{MgCO}_3$  $\text{CaCO}_3$
Aragonit-Typus	$\text{KNO}_3$	$\text{CaCO}_3$ $\text{SrCO}_3$ $\text{BaCO}_3$
$\text{RbNO}_3$ -Typus, trigonal	$\text{RbNO}_3$ $\text{CsNO}_3$	bei $\text{BaCO}_3$ zu erwarten

Von großer Wichtigkeit sind ZACHARIASEN's Untersuchungen über die Kristallstruktur vieler Chlorate, Bromate und Jodate, die er späterhin durch genaue Bestimmungen der Atompositionen mittels quantitativer Intensitätsmessungen vervollständigt hat (176 und 177). Von besonderer Bedeutung erscheint die Feststellung, daß die einwertig negativen Radikal-Ionen  $\text{ClO}_3$  und  $\text{BrO}_3$  nicht komplanar gebaut sind, sondern daß sich der Schwerpunkt des Cl und Br außerhalb der Ebene der Sauerstoff-Schwerpunkte befindet (vgl. auch S. 124).

Wir sind heute über die Verbindungen der Formel  $\text{ABX}_3$  schon recht gut orientiert, das Bild wird noch vervollständigt durch die Untersuchungen von G. NATTA (83), sowie A. FERRARI u. A. BARONI (27) über zahlreiche Chlorosalze vom Perowskit-Typus, wie beispielsweise  $\text{CsCdCl}_3$ .

### Verbindungen $\text{ABX}_4$

Über Verbindungen der Formel  $\text{ABX}_4$  liegen mehrere Untersuchungen vor, welche hübsche Beispiele für den Einfluß der Größenverhältnisse auf den Kristallbau liefern.

W. H. ZACHARIASEN (180) hat gezeigt, daß Natriumperchlorat,  $\text{NaClO}_4$  den Kristallbau des Minerals Anhydrit,  $\text{CaSO}_4$ , aufweist; es ist schon länger bekannt, daß  $\text{KClO}_4$  den Bau des  $\text{SrSO}_4$  aufweist. Nach

<sup>1)</sup> F. RINNE, N. Jahrb. f. Min. 1929, Beil.-Bd. 58, S. 43.

<sup>2)</sup> W. L. BRAGG, C. GOTTFRIED u. J. WEST, Zeitschr. f. Krist. 1931, Bd. 77, S. 255.

Maßgabe der Kationen-Radien ist diese Analogie auch durchaus zu erwarten, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Radius	Gleichen Kristallbau zeigen
Na	0,98	NaClO <sub>4</sub> und CaSO <sub>4</sub>
Ca	1,06	
K	1,33	KClO <sub>4</sub> und SrSO <sub>4</sub>
Sr	1,27	

Es wäre nun von Interesse, zu untersuchen, ob auch NaBF<sub>4</sub> den Kristallbau des Anhydrits aufweist; die Verbindung KBF<sub>4</sub> entspricht dem SrSO<sub>4</sub>.

Wird in der Reihe der Stoffe ABX<sub>4</sub> der Radius der Partikel B etwas größer, so erscheinen neue Strukturtypen. An Stelle des CaSO<sub>4</sub>-Typus tritt der Zirkon-Typus, an Stelle des Baryt-Typus der Typus des Monazits, wie folgende Fälle von Morphotropie zeigen

CaSO<sub>4</sub> zeigt den Typus des Anhydrits

CaCrO<sub>4</sub> zeigt den Zirkon-Typus, nach einer Untersuchung von J. H. CLOUSE (20) und

SrSO<sub>4</sub> zeigt den Baryt-Typus

SrCrO<sub>4</sub> zeigt den Monazit-Krokoit-Typus (ebenfalls von J. H. CLOUSE angegeben).

Daß der Strukturunterschied zwischen Zirkontypus und Monazit-Typus durch den Größenunterschied der Kationen bedingt ist, erkennt man leicht aus folgender Zusammenstellung:

Zirkon-Typus	YPO <sub>4</sub>	CaCrO <sub>4</sub>
Monazit-Typus	LaPO <sub>4</sub>	SrCrO <sub>4</sub>

Wird in den Verbindungen ABX<sub>4</sub> des Zirkon-Typus oder des Monazit-Typus die Partikel B durch eine etwas größere Partikel B ersetzt, so gelangt man zum Scheelit-Typus, wie folgende Zusammenstellung erkennen läßt:

Zirkontypus	CaCrO <sub>4</sub>	Monazit-Typus	SrCrO <sub>4</sub>
Scheelit-Typus	CaMoO <sub>4</sub>	Scheelit-Typus	SrMoO <sub>4</sub>

Wird in Verbindungen ABX<sub>4</sub> des Scheelit-Typus das Kation A verkleinert, so erfolgt zwischen Kalzium und Magnesium der morphotrope Übergang zur Wolframitstruktur. Wir verdanken E. K. BROCH (17) eine sehr sorgfältige Untersuchung über die Kristallstruktur zahlreicher Wolframate und Molybdate zweiwertiger Metalle. Bisher glaubte man, daß MgWO<sub>4</sub> und ZnWO<sub>4</sub> den tetragonalen Kristallbau des Scheelites aufweisen; eine so ausgedehnte Persistenz des Scheelit-Typus erschien sehr merkwürdig, da ja FeWO<sub>4</sub> und MnWO<sub>4</sub> einen ganz anderen Strukturtypus, jenen des Wolframits aufweisen. Es ergab sich aus der Untersuchung von E. K. BROCH, daß die Wolf-

ramate von Magnesium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan sämtlich dem Wolframit-Typus angehören, wie es nach Maßgabe der Ionen-Radien auch erwartet werden mußte. Ferner lag eine alte Angabe vor, wonach die Verbindung  $(\text{Fe, Mn})\text{WO}_4$  als Mineral Reinit der tetragonalen Scheelitreihe angehören sollte. Die Nachprüfung durch E. K. BROCH ergab, daß Reinit nur eine Pseudomorphose von Wolframit nach Scheelit darstellt; die Beziehungen der Isomorphie und Morphotropie in der Gruppe der Scheelit- und Wolframit-Typen der Wolframate und Molybdate zweiwertiger Metalle sind jetzt also in schönster Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen über den maßgeblichen Einfluß der Ionen-Radien auf den Kristallbau.

Durch morphologische Untersuchung von F. MACHATSCHKI und Strukturbestimmung von E. K. BROCH ist ferner nachgewiesen, daß die Verbindung Kaliumperrrhenat,  $\text{KReO}_4$  ebenfalls, wie zu erwarten war, dem Scheelit-Typus angehört. Es wäre nun von besonderem Interesse, zu untersuchen, ob die Verbindung  $\text{LiReO}_4$ , ebenso wie  $\text{MgWO}_4$ , dem Typus des Wolframits angehört. Bei den Perjodaten einwertiger Metalle, die ebenfalls nahe Beziehungen zu den Wolframat und Molybdaten aufweisen, ist es bekannt, daß  $\text{NaJO}_4$ ,  $\text{KJO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{JO}_4$  den Scheelit-Typus aufweisen. Für  $\text{LiJO}_4$  wird, nach einer alten kristallographischen Untersuchung, ebenfalls der Scheelit-Typus angegeben; es muß nun nachgeprüft werden, ob nicht bei dieser Verbindung der Wolframit-Typus vorliegt.

Die Verbindungen des Zirkon-Typus bilden ein schönes Beispiel für eine Substitutionsreihe  $\text{ABX}_4$ , welche der Bedingung genügt, daß die Summe der Valenzen von A und B konstant ist, und weiterhin der Bedingung, daß die Radien von A wenig variieren, ebenso die Radien von B.

	Bilanz der Valenzen
$\text{ZrSiO}_4$	$4 + 4 = 4 \times 2$
$\text{YPO}_4$	$3 + 5 = 4 \times 2$
$\text{CaCrO}_4$	$2 + 6 = 4 \times 2$

Ferner seien interessante Untersuchungen von K. HERMANN und W. ILGE (55), sowie von H. BRÄKKEN und L. HARANG (13), über die Dimorphie der Perchlorate  $\text{AClO}_4$  erwähnt.

### Verbindungen $\text{A}_2\text{BX}_4$

Bei Verbindungen der Formel  $\text{A}_2\text{BX}_4$  liegen einige lehrreiche Fälle von Isomorphie und Morphotropie vor.

In den Spinellen verlangt die Valenzbilanz, daß die Summe der Valenzen der beteiligten Metalle 8 beträgt, entsprechend je vier Sauerstoffatomen.

Stellen wir die bisher beobachteten Sauerstoffspinelle zusammen, so finden wir folgende mögliche Fälle verwirklicht:



	Valenzen
$\text{Al}_2\text{MgO}_4$	$2 \times 3 + 2 = 4 \times 2$
$\text{Zn}_2\text{TiO}_4$	$2 \times 2 + 4 = 4 \times 2$
$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$	$2 \times 1 + 6 = 4 \times 2$

Wird der Sauerstoff des Spinells durch ein einwertiges Atom oder Radikal ersetzt, etwa durch das einwertige Anion CN, so ergibt sich nur eine einzige Lösung der Valenzbilanz, die durch folgendes Beispiel veranschaulicht wird.

	Valenzen
$\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$	$2 \times 1 + 2 = 4 \times 1$

Wird in einem Spinelle  $\text{A}_2\text{BO}_4$  die Partikel B durch eine solche von kleinerem Radius ersetzt, so wird der morphotrope Übergang von Spinellstruktur zu Olivinstruktur veranlaßt, wie folgende Beispiele zeigen:

Spinellstruktur	$\text{Al}_2\text{MgO}_4$	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4$
Olivinstruktur	$\text{Al}_2\text{BeO}_4$	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

Wird in einer Olivinstruktur  $\text{A}_2\text{BO}_4$  die Partikel A durch eine solche von kleinerem Radius oder von stärkerer polarisierender Wirkung ersetzt, so wird der morphotrope Übergang von Olivinstruktur zu Phenakitstruktur veranlaßt, wie folgende Beispiele zeigen:

Olivinstruktur	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	$\text{Ni}_2\text{SiO}_4$
Phenakitstruktur	$\text{Be}_2\text{SiO}_4$	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$

Über das Kristallgebäude des Spinelltypus liegen mehrere neue Untersuchungen an synthetischen Produkten vor. Es sei an die Arbeit von N. W. TAYLOR (129) erinnert, ferner an wichtige Arbeiten von S. HOLGERSSON<sup>1)</sup> und G. NATTA u. L. PASSERINI<sup>2)</sup>. H. FORESTIER<sup>3)</sup> zeigt, daß die Kristallstruktur der Ferrite zweiwertiger Metalle von dem Ionenradius des zweiwertigen Metalls B abhängig ist. Beträgt der Radienquotient zwischen zweiwertigem Metall-Ion und Sauerstoff 0,62 oder weniger, so entsteht eine Struktur des Spinelltypus, beträgt der Quotient 0,96 oder mehr, so entsteht eine Struktur vom Typus des Strontiumferrits. Wir können die Darlegungen FORESTIER's dahin ergänzen, daß dieser Radienquotient auch nach unten hin eine Grenze für den Spinelltypus festlegt, die etwa bei 0,4 liegen dürfte, derart daß  $\text{Fe}_2\text{BeO}_4$  sicher die Olivinstruktur aufweisen wird.

Für den Mineralogen wichtig ist die bereits vom Verf. 1926 gewonnene Erkenntnis, daß die charakteristische primäre Komponente des Titanomagnetits die Verbindung  $\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{TiO}_4$  sein muß.

<sup>1)</sup> S. HOLGERSSON, Lunds Univ. Årsskrift 1927, 23, IX. S. HOLGERSSON u. A. KARLSON, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1929, Bd. 182, S. 255 u. 1929, Bd. 183, S. 394.

<sup>2)</sup> G. NATTA u. L. PASSERINI, Rend. R. Accad. Naz. Lincei. Cl. Sc. fis. mat. 1929, Bd. 9, 6. Serie, S. 557.

<sup>3)</sup> H. FORESTIER, Les ferrites: relation entre leurs structures cristallines et leurs propriétés magnétiques. C. R. 1931, Bd. 192, S. 842.

## V. Silikate

Die Erforschung der Kristallchemie der Silikate hat in den letzten Jahren zu einer weitgehenden Aufklärung über Bau und Wesen dieser wichtigen Verbindungsgruppe geführt.

Die grundlegende Erkenntnis besteht darin, daß, nach Maßgabe des Radienquotienten stets vier Sauerstoffpartikeln um jede Siliciumpartikel angeordnet sind, diese Sauerstoffpartikeln müssen, wegen der gegenseitigen Abstossung gleichartiger Elektronenhüllen genau oder annähernd genau in der Art der Ecken eines Tetraeders angeordnet sein, dessen Mittelpunkt dem Zentrum der Siliciumpartikel entspricht. Wenn in einem Silikate die Zahl der Sauerstoffpartikeln mindestens viermal größer ist, als jene der Siliciumpartikeln, so können sich vierwertig negative Ionen der Formel  $\text{SiO}_4$  bilden, es können also jedem einzelnen Atome des Siliciums vier Partikeln Sauerstoff zugeordnet werden. Ist die Zahl der Sauerstoffpartikeln geringer als das Vierfache der Anzahl der Siliciumpartikeln, so müssen solche Siliciumsauerstoffpartikeln derart miteinander verknüpft sein, daß Sauerstoffpartikeln mehr als einer Siliciumpartikel zugeordnet sind, daß also Silicium-Sauerstoff-Tetraeder durch gemeinsame Sauerstoffpartikeln miteinander vereinigt sind. Im extremen Fall, falls die Zahl der Sauerstoffpartikeln nur mehr die doppelte Anzahl der Siliciumpartikeln beträgt, muß jede Sauerstoffpartikel gleichzeitig an zwei Siliciumpartikeln gebunden sein, die Sauerstoff-Tetraeder um jede Siliciumpartikel müssen durch alle vier Eckpunkte mit anderen derartigen Tetraedern verbunden sein, es entsteht ein räumliches Netzwerk aus miteinander verknüpften tetraedrischen Gruppen.

Diese Erkenntnis, welche auf rein geometrischen Überlegungen über die geometrisch möglichen Verknüpfungsarten tetraedrischer Verbände als Auswirkung des Mengenverhältnisses zwischen Tetraeder-Zentren und Tetraeder-Eckpunkten beruht, verdanken wir F. MACHATSCHKI, der auf dieser Grundlage das Prinzip einer kristallchemischen Systematik der Silikate aufbauen konnte, das durch die späteren Experimentaluntersuchungen der BRAGG'schen Schule (14) glänzend bestätigt worden ist, ebenso durch die Untersuchungen von L. PAULING und seinen Mitarbeitern (siehe z. B. 108, 111, 112).

Das Prinzip der Silikatstrukturen, das, wie oben erwähnt, von F. MACHATSCHKI (69) zuerst aufgestellt worden ist, beruht einerseits auf der Erkenntnis, daß die Siliciumpartikeln stets von vier tetraedrisch angeordneten Sauerstoffpartikeln umgeben sein müssen, andererseits auf der Beobachtung, daß in vielen Silikaten anscheinend auch Aluminium in solche Gitterpositionen eingehen kann, in welchen es, analog dem Silicium, durch vier Sauerstoffpartikeln tetraedrisch umgeben wird. Dem Aluminium kommt zwar die maximale Koordinationszahl 6 gegenüber

Sauerstoff zu, es kann jedoch auch mit der Koordinationszahl 4 auftreten. Wird nun in einem Gebilde aus Silicium-Sauerstoff-Tetraedern ein Teil des vierwertig positiven Siliciums durch das nur dreiwertig positive Aluminium ersetzt, so muß die negative Ladung des Silicium-Aluminium-Sauerstoffgebildes für jede eintretende Aluminiumpartikel um je eine Einheit vergrößert werden. Während beispielsweise das räumliche Netzwerk von Silicium und Sauerstoff im Quarze die Ladung Null trägt, also elektrisch neutral ist, besitzt das entsprechende Silicium-Aluminium-Sauerstoff-Netzwerk der Feldspate und der Feldspatoide einen Überschuß an negativen Ladungseinheiten, der genau gleich der Anzahl der am Netzwerke in Vierer-Koordination beteiligten Aluminiumpartikeln ist. Dieser negative Ladungsüberschuß muß durch Einlagerung positiver Ionen kompensiert werden, damit ein bestandfähiges elektrisch neutrales Gebilde entsteht. Als solche positive Ionen kommen vor allem jene der Alkalimetalle und des Kalziums in Betracht. Die Anzahl eingelagerter Alkali-Ionen oder Kalzium-Ionen ist nun bedingt durch die Forderung der Valenzbilanz, und ist daher eine solche, daß auf jedes Aluminium-Atom je ein Ion eines Alkalimetalles oder auf je zwei Aluminium-Atome je ein Kalzium-Ion entfällt. Dies entspricht genau der mineralogischen Erfahrung in bezug auf die chemische Zusammensetzung der Feldspatminerale und der Feldspatoide. Über den Bau der Feldspatminerale, welcher diese Voraussagen bestätigt, vergleiche man die wichtigen Untersuchungen von E. SCHIEBOLD (dieses Jahrbuch 1929, Bd. 14, I, S. 62).

Die beiden eben genannten Extremfälle des Mengenverhältnisses Vierer-Zentren : Sauerstoff, einerseits 1 : 4 (oder mehr als 4, wie im Titanite,  $\text{CaTiSiO}_5$ , wobei jedem Si natürlich nur je vier O zugeordnet sind) und 1 : 2 andererseits, entsprechen den Gittern mit einzelnen Ionen der Orthokieselsäure einerseits, und den Gittern des Quarzes und der feldspatähnlichen Silikate andererseits. Für Werte des Mengenverhältnisses zwischen Vierer-Zentren und Sauerstoff, welche zwischen den Extremwerten 4 und 2 liegen, muß ebenfalls eine gegenseitige Verknüpfung zwischen Vierer-Zentren mit Hilfe gemeinsamer Sauerstoffpartikeln stattfinden, an der jedoch nicht alle vier Sauerstoffpartikeln jedes Zentrums beteiligt sind. Es sind im Prinzip folgende Verknüpfungsarten als Funktion des Mengenverhältnisses zu erwarten. Bei dem Verhältnisse 2 : 7 müssen Gruppen  $\text{Si}_2\text{O}_7$  auftreten, je eine Partikel Sauerstoff ist zwei Zentren gemeinsam. Ist das Verhältnis 1 : 3, also bei den Metasilikaten, so müssen je zwei Sauerstoffpartikeln jeden Zentrums auch andern Zentren gleichzeitig angehören, man gelangt zu kettenartigen Komplex-Ionen. Diese Metasilikatketten können entweder unendliche Länge besitzen, bei gestrecktem Bau, oder sich zu geschlossenen Ringen zusammenfügen. Solcher Ringe kennt man empirisch bereits zwei Arten, den von W. L. BRAGG und J. WEST



entdeckten zwölffach negativen Ring  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$  des Berylls und den von W. H. ZACHARIASEN (181) entdeckten sechsfach negativen Ring  $\text{Si}_3\text{O}_9$  des Benitoits.

Ist das Mengenverhältnis  $\text{Si}:\text{O} = 4:11$ , so erhalten wir ein bandartiges komplexes Ion  $\text{Si}_4\text{O}_{11}$ , das von B. E. WARREN (141, 142, 145) in den Mineralien der Amphibol-Familie entdeckt worden ist. Bei einem Mengenverhältnis  $\text{Si}:\text{O} = 2:5$ , wobei wir mit der Bezeichnung Si nicht nur Silicium meinen, sondern ganz allgemein Zentra der Vierer-Koordination, ob diese nun von Silicium oder aus Aluminium gebildet werden, so erhalten wir ebene Netzwerke, blattförmige Anionen, welche für die Struktur der Glimmer-Mineralen, des Talks und der Chlorite kennzeichnend sind (14, 111, 112, 61). Diese Netzwerke weisen sechszählige, beziehungsweise dreizählige Symmetrie auf; die Kristalle der Glimmer-Chlorit-Talk-Familien sind pseudohexagonal. Es gibt aber auch die geometrische Möglichkeit derartiger Netze der Formel  $\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n}$  mit vierzähliger Symmetrie; ein Netz solcher Art, allerdings gegenüber dem Idealfall etwas deformiert, ist durch W. H. TAYLOR und ST. NÁRAY SZABÓ (132) als blattförmiges Anion in dem Minerale Apophyllit,  $\text{KF} \cdot \text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_5)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  gefunden worden.

Wir können diese Ergebnisse der Kristallchemie der Silikate in der folgenden Tabelle kurz veranschaulichen.

Der Bau von Silicium-Sauerstoffkomplexen als  
Funktion des Mengenverhältnisses  $\text{Si}:\text{O}$

Mengen- verhältnis $\text{Si}:\text{O}$	Art und Form des Anions	Ladung des Anions	Ladung per 1 Si	Beispiele	
				Formel	Mineral
1:4	$\text{SiO}_4$ Tetraeder	—4	—4	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	Forsterit
2:7	$\text{Si}_2\text{O}_7$ Doppel- tetraeder	—6	—3	$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Thortveitit
1:3	$\text{Si}_3\text{O}_9$ Ring	—6	—2	$\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$	Benitoit
1:3	$\text{Si}_6\text{O}_{18}$ Ring	—12	—2	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	Beryll
1:3	$\text{Si}_n\text{O}_{3n}$ Kette	— $2_n$	—2	$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$	Diopsid
4:11	$\text{Si}_{4n}\text{O}_{11n}$ Band	— $6_n$	—1,5	$\text{Ca}_2\text{Mg}_4(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2\text{Mg}(\text{OH})_2$	Tremolit
2:5	$\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n}$ Blatt	— $2_n$	—1	$\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2\text{Mg}(\text{OH})_2$	Talk, pseudohexagonal
2:5	$\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n}$ Blatt	— $2_n$	—1	$\text{KF} \cdot \text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_5)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Apophyllit, tetragonal
1:2	$\text{Si}_n\text{O}_{2n}$ Raum- Netz	0	0	$\text{SiO}_2$	Quarz

In jedem dieser Typen kann die Wertigkeit des komplexen Anions (Anzahl negativer Ladungseinheiten) vergrößert werden, indem man Silicium durch Aluminium in Vierer-Koordination ersetzt. Auf diese Weise gelangt man beispielsweise vom Talk zu den Glimmer-Mineralen, vom Quarz zu den Mineralen der Feldspatgruppe. Talk wäre danach im Prinzip ein Glimmer ohne Tonerde und ohne Alkaligehalt, Quarz wäre ein Feldspat ohne Tonerde und Alkali.

In vielen Fällen sind den Gebäuden der Silikatstrukturen Gebilde basischer Natur eingelagert, bestehend aus  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  als brucitartige Schichtenpakete, wie im Staurolith (19, 79), der aus einer regelmäßig abwechselnden Folge von Disthen-Zellen und  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Lagen besteht, oder bei den Mineralen der Humit-Reihe, die aus einem olivinartigen Silikatanteil und einem Anteil  $\text{Mg}(\text{OH}, \text{F})_2$  gebaut sind (14, 130), oder als positiv geladene basische Gebilde  $\text{Al}(\text{OH})_2$ , wie in Glimmern und Chloriten.

Die wichtigste und interessanteste Gruppe des Mineralreichs, die Gruppe der Silikate, ist durch die neuen Untersuchungen weitgehend aufgeklärt worden und bietet heute das vielleicht schönste Beispiel für einfache gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung und Kristallbau. Die Erkenntnis, daß der Kristallbau eines Stoffes durch Mengenverhältnisse, Größenverhältnisse und Polarisations-eigenschaften seiner Komponenten bedingt ist, wurde an den Silikaten völlig bestätigt, und auch die Daten über die Radien der Ionen, welche an ganz anderen Verbindungstypen zuerst ermittelt worden sind, konnten an den Silikaten stets bestätigt werden, so daß die Kenntnis der Ionen-Radien heute eine große Erleichterung bei der Ermittlung von Kristallstrukturen komplizierter Silikate bedeutet.

Die Kristallchemie der Silikate hat auf das genaueste die Voraussagen bestätigt, welche F. MACHATSCHKI (69) auf Grundlage der neuen Kristallchemie aufstellen konnte, und hat ebenso bestimmt andere Voraussagen widerlegt, welche nicht auf dieser Grundlage beruhten. So hat sich die von JAKOB aufgestellte Systematik der Silikate als durchaus unzutreffend erwiesen. JAKOB, siehe z. B. (63), ging von der irrigen Voraussetzung aus, daß für die Gruppierung der Sauerstoff-Partikeln um Silicium vor allem die Koordinationszahl 6 charakteristisch sei, diese Auffassung führte zu der Folgerung, daß es Silikate mit den Koordinationszahlen 6, 5 und 4 von Sauerstoff um Silicium geben müsse, und er hat auch im einzelnen solche Koordinationszahlen, die größer als 4 sind, für bestimmte Silikate vorausgesagt. Die experimentelle Erforschung der Silikatstrukturen hat die Unrichtigkeit seines Silikatsystems erwiesen.

Wir haben in den Silikaten eine Reihe von Kristallgebäuden kennen gelernt, deren Aufbau grundsätzlich bedingt ist durch das Mengenverhältnis zwischen den Zentren der Vierer-Koordination einer-

seits, der Anzahl verfügbarer Eckpunkte der Vierer-Koordination andererseits. Die Zentren sind gegeben durch die Anzahl der Atome Silicium (einschließlich der in Vierer-Zentren befindlichen Atome des Aluminiums), die Eckpunkte durch die Anzahl der Atome Sauerstoff. Wir haben gesehen, daß nicht nur die räumliche Anordnung der Kristallbausteine, sondern auch die morphologischen Eigentümlichkeiten der Kristalle (isometrische Gestalt von Quarz und Feldspat, Tafelform der Glimmer, Chlorite, des Talks und des Kaolins, bandförmiger Typus der Amphibole, prismatischer Typus der Pyroxene) von dem Mengenverhältnisse zwischen Silicium und Vierer-Aluminium gegen Sauerstoff bedingt ist, ebenso das mechanische Verhalten der einzelnen Arten von Silikaten (Glimmer, Asbest). Es bilden die Silikate somit eines der schönsten Beispiele für die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen dem Mengenverhältnisse der Kristallbausteine einerseits, Bau und Eigenschaften der Kristalle andererseits.

Wir können die Einteilung der Silikate nach Maßgabe des Mengenverhältnisses zwischen Zentren und Ecken der Vierer-Koordination nun noch erweitern, indem wir einige Kristallgebäude angliedern, deren Partikeln ebenfalls in Zentren und Ecken von Vierer-Koordinationen angeordnet sind. Es sind dies Phenakit und Berylliumoxyd, in welchen auch Partikeln von Beryllium als Zentren von Vierer-Koordination auftreten.

Im Phenakit (15), mit der Formel  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  erhalten wir als Mengenverhältnis zwischen Vierer-Zentren und Ecken den Wert 3:4, im Berylliumoxyd,  $\text{BeO}$ , das Mengenverhältnis 1:1. Bei dem Mengenverhältnis 1:2 zwischen Zentren und Ecken erhielten wir den Quarz-Feldspat-Typus, jeder Eckpunkt gehört gleichzeitig zur Vierer-Koordination zweier verschiedener Zentren. Bei dem Mengenverhältnisse 3:4 gehört jeder Eckpunkt gleichzeitig zu den Vierer-Koordinationen dreier Zentren, und bei dem Verhältnis 1:1 gehört jeder Eckpunkt gleichzeitig zu den Vierer-Koordinationen vierer Zentren ist also selbst Zentrum einer neuen Vierer-Koordination. Als letzter Grenzfall wäre demnach das Mengenverhältnis zwischen Vierer-Zentren und Eckpunkten gleich 1:0 zu nennen, der Fall der Struktur des Siliciums selbst.

Wir können eine übersichtliche Darstellung der Komplexgebilde in Silikaten und verwandten Kristallgebäuden auch in Form folgender Tabelle geben. Es ist hier die relative Anzahl der Vierer-Zentren (Partikeln von Silicium, beziehungsweise Beryllium oder auch Aluminium in Vierer-Koordination) gleich 1 gesetzt, sodann folgen die koordinativ unterscheidbaren Klassen von Sauerstoffpartikeln. Solche die nur an je ein Vierer-Zentrum geknüpft sind, werden als Einser-Zentren bezeichnet, solche die an je zwei oder drei Vierer-Zentren geknüpft sind, als Zweier- oder Dreier-Zentren. Wir erhalten derart das Schema



	Vierer-Zentren	Einser-Zentren	Zweier-Zentren	Dreier-Zentren
$\text{SiO}_4$	1	4	0	0
$\text{Si}_3\text{O}_7$	1	3	$\frac{1}{2}$	0
$\text{Si}_3\text{O}_9$	1	2	1	0
$\text{Si}_6\text{O}_{18}$	1	2	1	0
$\text{Si}_n\text{O}_{3n}$	1	2	1	0
$\text{Si}_{4n}\text{O}_{11n}$	1	2	$1\frac{1}{4}$	0
$\text{Si}_3\text{O}_5$	1	1	$1\frac{1}{2}$	0
$\text{Si}_n\text{O}_{2n}$	1	0	2	0

Ferner, wenn wir Phenakit, Berylliumoxyd und Silicium einbeziehen,

	Vierer-Zentren	Einser-Zentren	Zweier-Zentren	Dreier-Zentren
Quarz	1	0	2	0
$\text{Be}_2\text{SiO}_4$ (Phenakit)	1	0	0	$1\frac{1}{3}$
$\text{BeO}$ (Bromellit)	1	0	1	0
Silicium	1	0	0	0

Bezüglich der Einreihung des Minerals Beryll  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  kann erwähnt werden, daß die Zuordnung zu einem Metasilikattypus mit ringförmigem Anion  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$  nicht eindeutig ist; nach MACHATSCHKI könnte der Beryll auch dem Quarz-Feldspat-Typus zugeordnet werden, da ja auch das Beryllium Vierer-Zentren darstellt, so daß  $3 + 6$  Vierer-Zentren auf 18 Sauerstoffpartikeln entfallen.

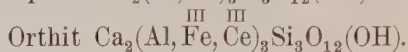
## VI. Mischkristalle

Die Fruchtbarkeit der neuen kristallchemischen Betrachtungsweise, den Kristallbau eines gegebenen Stoffes als Auswirkung von Größenverhältnissen und Polarisationsseigenschaften seiner Bausteine zu behandeln, ergab sich auch bei der Anwendung auf ein bisher recht dunkles Kapitel der Mineralchemie, nämlich auf das Gebiet kompliziert zusammengesetzter Mischkristalle.

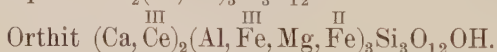
Während die klassische Kristallchemie bei der Frage nach isomorpher Vertretbarkeit zweier Elemente in Kristallgebäuden die Gleichheit der chemischen Valenz in den Vordergrund zu stellen pflegte, und etwa die Frage stellte, welche zweiwertigen Elemente können einander in Kristallgebäuden isomorph ersetzen, fragen wir heute in erster Linie nach den Größen der beteiligten Partikelarten. Während man früher gesetzmäßige Beziehungen zwischen Atomgewicht und isomorpher Vertretbarkeit aufsuchen wollte, wissen wir heute, daß dem Atomgewichte in kristallchemischen Fragen kein merkbarer Einfluß zukommt: der Kristall ordnet seine Bausteine nicht nach dem Gewichte, sondern nach dem Raumbedarf, und auch der Valenz kommt nur in dem einen Sinne Bedeutung zu, als in typischen Ionen-Gebäuden ein gegenseitiger Ersatz im Mischkristall nur bei Ionen gleichen Vorzeichens möglich ist.

Es ist klar, daß die Frage nach der gegenseitigen isomorphen Vertretbarkeit verschiedener Elemente in einem Kristallgebäude in erster Linie eine Frage der Partikelradien geworden ist.

Ein Beispiel mag dies erläutern. Man glaubte früher, der Orthit sei ein Mineral der Epidotgruppe, in welchem das dreiwertige Aluminium oder das dreiwertige Eisen größtenteils durch dreiwertige Elemente der seltenen Erden, vor allem durch Lanthaniden der Cer-Reihe ersetzt worden sei, und man führte das Mineralpaar Epidot-Orthit als Beispiel dafür an, daß Aluminiumverbindungen und Verbindungen des dreiwertigen Cers miteinander isomorph sein können:



Wir wissen heute, daß wegen des großen Unterschiedes der Ionen-Radien (der Radius der dreiwertig positiven Ionen ist bei Aluminium 0,57 Å, bei Cer 1,18 Å) eine Isomorphie zwischen Aluminium und Cer-Verbindungen ausgeschlossen erscheint. Hingegen kennen wir sowohl den Fall, daß Aluminium durch Magnesium oder durch zweiwertiges Eisen isomorph vertreten werden kann, wie den Fall, daß Lanthanidenelemente das Kalzium ersetzen, und es wurde von F. MACHATSCHKI (73) gezeigt, daß die Analysen der Orthitminerale mit Sicherheit dartun, daß Epidot und Orthit einander in der Weise als isomorphe Minerale entsprechen, daß nicht Aluminium durch Cerium ersetzt wird, sondern Kalzium, und daß in gleichem Ausmaße das Aluminium durch zweiwertige Ionen von entsprechendem Radius ( $\text{Mg}, \overset{\text{II}}{\text{Fe}}$ ) vertreten wird, so daß der Vergleich beider Formeln nun folgendermaßen zu schreiben ist:



Man hat die Minerale Homilit und Gadolinit öfters als Beispiele dafür angeführt, daß Kalzium durch Beryllium vertreten werden kann, Yttrium durch Bor. Beides ist nach dem heutigen Wissen über die Beziehungen zwischen Ionen-Radien und Isomorphie völlig unmöglich.

Die Isomorphie beider Minerale kommt nicht durch den bisher üblichen Vergleich der Formeln



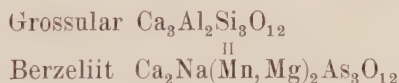
zum Ausdruck, sondern in Wirklichkeit muß das Kalzium durch das etwa gleich große dreiwertige Yttrium vertreten werden, das dreiwertige Bor durch das zweiwertige Beryllium, entsprechend der Schreibweise



Erst eine Zusammenfassung der Bausteine nach Maßgabe ihrer Radien, nicht nach ihrer Valenz, ergibt Formeln, welche bei komplizierteren Mischkristallen die Zusammensetzung sinngemäß und in Übereinstimmung mit dem Kristallbau zum Ausdruck bringen.

Es sei hier an die ausgezeichneten Untersuchungen von F. MACHATSCHKI (71) über die Zusammensetzung der Turmaline erinnert, welche endgültig das Problem der Turmalinformel lösten, das seit vielen Jahrzehnten zahlreiche Mineralchemiker, darunter einige der hervorragendsten, beschäftigt hat, ferner an desselben Verfassers Arbeiten über solche Minerale wie Risörit und Fergusonit (72), welche erstmalig zeigten, wie selbst Minerale der kompliziertesten Zusammensetzung ganz einfachen Gesetzmäßigkeiten folgen, die aus den Vorstellungen der heutigen Kristallchemie erschlossen werden können, ebenso auch seine Untersuchungen über die Fahlerze (70).

Ein besonders schöner Fall, der ebenfalls von MACHATSCHKI (74, 76) untersucht worden ist, betrifft das Mineral Berzeliit. MACHATSCHKI konnte zeigen, daß Berzeliit die Kristallstruktur des Granats aufweist, er ist ein Granat, in welchem das vierwertige Silicium durch fünfwertiges Arsen ersetzt ist. Hierdurch würde man für die Formel-einheit  $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{X}_{12}$  einen Überschuß von drei positiven Ladungseinheiten erhalten, da ja drei Silicium durch fünfwertiges Arsen ersetzt werden. Um diese Abweichung von der Elektroneutralität zu kompensieren, müssen an anderer Stelle der Formel drei positive Ladungseinheiten eingespart werden, es geschieht dies in der Weise, daß eines der zweiwertigen Ionen des Granats durch Natrium ersetzt wird, und die zwei dreiwertigen Ionen des Granats durch zweiwertiges Mangan und Magnesium, so daß sich der Vergleich beider Formeln folgendermaßen ergibt:



Sehr wahrscheinlich wird man die Formeln auch anderer Arsenate und Siliko-Arsenate der berühmten Manganlagerstätten von Vermland in Schweden in analoger Weise einfach deuten können<sup>1)</sup>.

Durch die Betrachtungen von MACHATSCHKI verlieren die Silikate ihre bisherige Sonderstellung im Systeme der anorganischen Verbindungen.

Die Ergebnisse der neuen Kristallchemie führen ganz allgemein dazu, bessere Ordnung in das schwierige Kapitel kompliziert zusammen-

<sup>1)</sup> Eben während des Druckes erschien eine Untersuchung von F. MACHATSCHKI über solche Minerale, Geol. Fören. Stockh. Förh. 1931, Bd. 53, S. 187.



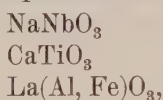
gesetzter Minerale zu bringen und Klarheit zu schaffen, wo früher Verwirrung herrschte. Es sei an einige wenige Beispiele erinnert:

Der Eintritt seltener Erden in das Mineral Titanit (Yttrötitanit, Keilhaut) ist, wie wir heute wissen (man vergleiche die Abhandlung von W. H. ZACHARIASEN (179)) bedingt durch die Isomorphiebeziehung



Man darf mit Sicherheit erwarten, daß auch niob- und natriumhaltige Titanite bestandfähig sein werden, mit der Komponente  $\text{NaNbSiO}_5$ . Entsprechende synthetische Versuche würden darüber Auskunft erteilen.

Ganz analog verstehen wir nun das Eintreten von Natrium und Niob, seltenen Erden, Aluminium und Eisen in die Minerale der Perowskit-Dysanalyt-Reihe mit den Komponenten



die schon sämtlich synthetisch mit der gleichen Kristallstruktur hergestellt worden sind; der Mischkristall Dysanalyt ist bereits vor langem durch T. BARTH untersucht worden.

Ein interessantes Kapitel bilden die Minerale der Pyrochlor-Familie. Die Struktur dieser Minerale, über welche P. J. HOLMQUIST bereits vor vielen Jahren sehr wertvolle synthetische Untersuchungen ausgeführt hat, ist in einer Publikation von H. R. v. GAERTNER (29) beschrieben worden. Die Formel des Pyrochlores ist:



worin für A die Elemente Na, Ca, Y, Ce, Th, U eintreten, für B die Elemente Ti, Nb, Ta. Beispielsweise hat ein von HOLMQUIST künstlich dargestellter Pyrochlor die Zusammensetzung

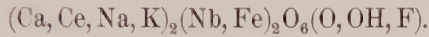


Inwiefern mehr als ein Siebentel des gesamten Sauerstoffgehaltes durch OH oder F vertreten werden kann, erscheint mir noch zweifelhaft. Die Erfahrung an vielen Kristallgebäuden spricht dafür, daß ein solcher Ersatz nur in beschränktem Umfange möglich ist, im Anschluß an die für die Verteilung der elektrostatischen Valenz von PAULING angegebenen Gesetzmäßigkeiten.

F. MACHATSCHKI, unter dessen Anleitung die Arbeit von H. R. v. GAERTNER ausgeführt worden ist, hat zeigen können, daß der Strukturtypus des Pyrochlores auch bei zwei andern Mineralen auftritt (75), deren kristallchemische Beziehung zu Pyrochlor bisher unbekannt war, es sind dies

Atopit, mit der Zusammensetzung  $(\text{Ca, Mn, Na})_2\text{Sb}_2(\text{O, OH, F})_7$ ,  
und Mauzeliit, mit der Zusammensetzung  $(\text{Ca, Na})_2(\text{Sb, Ti})_2\text{O}_6(\text{F, OH})$ .

Ein Jahr nach dem Erscheinen dieser umfassenderen Arbeiten hat E. BRANDENBERGER (16) ebenfalls die Struktur eines einzelnen Pyrochlor-Minerals mit genau dem gleichen Ergebnis beschrieben, des Koppits, mit der Formel



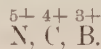
Noch in den neueren Lehrbüchern findet man die Meinung vertreten, daß Silicium in Kristallgebäuden durch Titan isomorph vertreten werden könne. Nach unseren heutigen kristallchemischen Anschauungen kann dies niemals der Fall sein. Der Radius des vierwertigen Titans ist so viel größer als jener des Siliciums (0,64 Å, gegen 0,39 Å), daß eine Einordnung von Titan in die tetraedrisch dichtgebauten Vierer-Gruppen aus Sauerstoff nicht möglich ist.

Wir können ganz allgemein nach Maßgabe der Ionen-Dimensionen mehrere Hauptgruppen von Kristallbausteinen unterscheiden, die einander in kompliziert zusammengesetzten Mischkristallen gegenseitig ersetzen können, unbeschadet der Unterschiede in bezug auf die Größe der Valenz, beziehungsweise Ionen-Ladung.

Wir können diese Einteilung vornehmen nach Maßgabe der Koordinationszahl gegenüber Sauerstoff, diese Zahl gibt uns an, wie viele Partikeln Sauerstoff um je eine Partikel der gegebenen Art angeordnet sind.

### Kationen.

Koordinationszahl 3 gegenüber Sauerstoff:



Koordinationszahl 4 gegenüber Sauerstoff:

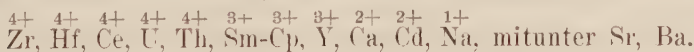
$\begin{matrix} 7+ & 6+ & 6+ & 6+ & 5+ & 5+ & 5+ & 4+ & 4+ & 2+ & 3+ & 2+ & 3+ \\ \text{Cl}, & \text{S}, & \text{Se}, & \text{Cr}, & \text{P}, & \text{As}, & \text{V}, & \text{Si}, & \text{Ge}, & \text{Be}, & \text{oft auch Al}, & \text{Zn}, & \text{selten B}, & \text{sehr} \\ 4+ & 4+ & & & & & & & & & & & & \\ \text{selten Ti und Sn}, & & & & & & & & & & & & & \end{matrix}$  bisher nur in Spinellen beobachtet.

Koordinationszahl 6 gegenüber Sauerstoff:

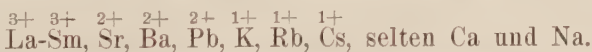
$\begin{matrix} 5+ & 5+ & 4+ & 3+ & 3+ & 3+ & 3+ & 2+ & 2+ & 2+ & 2+ & 2+ & 2+ & 1+ \\ \text{Nb}, & \text{Ta}, & \text{Ti}, & \text{Al}, & \text{Ga}, & \text{Cr}, & \text{Fe}, & \text{Mg}, & \text{Fe}, & \text{Ni}, & \text{Co}, & \text{Cu}, & \text{Zn}, & \text{Li}; \end{matrix}$  eine Übergangsstellung zur nächsten Gruppe nehmen ein:



Koordinationszahl 6—8, mitunter mehr, gegenüber Sauerstoff:

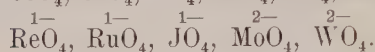
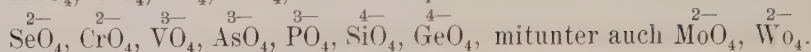
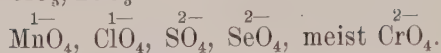
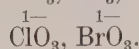
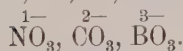
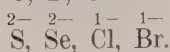
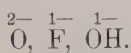


Koordinationszahl 8—12 gegenüber Sauerstoff:



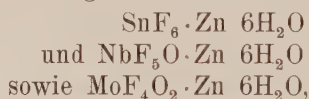
Bei Atom-Anionen, Radikalen und einkernigen Komplex-Anionen können wir in folgenden Fällen isomorphe Vertretbarkeit annehmen:

## Anionen.

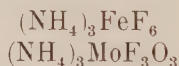


Bei den Oxyden und den Salzen von Sauerstoffsäuren ist das von den Sauerstoffpartikeln eingenommene Volum bei weitem vorherrschend über das Volum der Kationen. Es ist deshalb bei isomorphem Ersatze vor allem von Bedeutung, daß die Zahl der Sauerstoffpartikeln in der Gittereinheit unverändert bleibt, beziehungsweise, daß Sauerstoffpartikeln nur durch andere elektronegative Partikeln von ähnlichem Radius ersetzt werden dürfen.

Wir finden daher Vertretung des Sauerstoffs durch Fluor, wie in den Komplexverbindungen:



die bereits durch CH. DE MARIIGNAC als isomorph erkannt worden sind. Ferner das Stoffpaar



durch L. PAULING.

Eine Erscheinung gleicher Art ist die von H. SEIFERT (123) gefundene kristallchemische Analogie von Salzen der Säuren  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  oder  $\text{HClO}_4$  und  $\text{HSO}_3\text{F}$ .

Ganz allgemein kann die Valenzbilanz eines Kristallgebäudes auf verschiedene Weisen gewahrt werden, wenn ein Kristallbaustein durch einen anderen verschiedener Valenz ersetzt wird.

Ersetzen wir beispielsweise ein Kalzium-Ion durch ein Natrium-Ion, so kann die Bilanz gewahrt bleiben, indem wir eine Sauerstoffpartikel durch Fluor oder Hydroxyl ersetzen.

Oder die Valenzbilanz kann gewahrt bleiben, indem wir gleichzeitig mit dem Ersatz von Kalzium durch Natrium eine Partikel Aluminium durch Silicium ersetzen, wie etwa bei dem Vergleiche von





oder es kann durch Besetzung bisher leerer Gitterpositionen die Valenzbilanz erhalten bleiben, etwa indem wir das elektrisch gesättigte  $\text{SiO}_2$ -Gitter des Quarzes vergleichen mit dem negativ geladenen Komplexen  $(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  des Albites, der erst durch die Absättigung mit Natrium-Ionen elektrisch neutral und dadurch existenzfähig wird.

Die schönen Arbeiten von F. MACHATSCHKI und andern über die Deutung der Mischkristalle vom Standpunkte der Kristallchemie sind aber noch nicht überall richtig verstanden worden. Selbst an einer so angesehenen Stelle wie den Jahresberichten der englischen Chemischen Gesellschaft ist kürzlich eine Besprechung der Ergebnisse veröffentlicht worden (42), deren Verfasser es für richtig hält, sein Verständnis der Kristallchemie mittels einer ironischen Betrachtung darzutun. Bei einer Erörterung der Mischkristallbildung in den Spinellen <sup>1)</sup> glaubt A. F. HALLIMOND der heutigen Kristallchemie die Schlußfolgerung zuschreiben zu dürfen, daß in den Kristallen des Spinells der Sauerstoff durch die Metallatome ersetzt werden könne, und daß daher vom Standpunkte der Kristallchemie die Spinellformel nicht  $\text{A}_2\text{BX}_4$  oder  $\text{A}_3\text{X}_4$  lauten sollte, sondern einfach  $\text{X}_7$  (!).

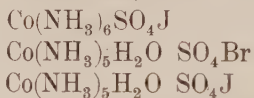
Der Fortschritt unseres Wissens auf dem Gebiete der Isomorphie, insbesondere auch der Mischkristallbildung, ist eingeleitet worden durch die wichtigen Untersuchungen von H. G. GRIMM über die Bedeutung der Eigenschaften der Ionen für das Auftreten von Isomorphie und von isomorpher Mischbarkeit. Die erste prinzipielle Anwendung dieser neuen Prinzipien brachte er durch die Herstellung der sogenannten „neuartigen Mischkristalle“, wie etwa der Mischkristalle von Bariumsulfat und Kaliumpermanganat. Nach unserer heutigen Kenntnis der Ionen-Radien ist eine solche Mischkristallbildung durchaus verständlich: der Radius des zweiwertig positiven Bariums beträgt 1,43 Å, der Radius des einwertig positiven Kaliums 1,33 Å. Die Form und die Dimensionen des zweifach negativ geladenen Komplexes  $\text{SO}_4$  sind fast gleich jenen des einfach negativen  $\text{MnO}_4$ . Die Auffassung der Bariumsulfat-Kaliumpermanganatfällungen als wahre Mischkristalle ist von D. BALAREW bestritten worden; der Beweis dafür, daß wirklich Mischkristalle vorliegen, ist durch Arbeiten von C. L. PETERS (117) und G. WAGNER (140) erbracht worden.

Bereits H. G. GRIMM hatte darauf hingewiesen, daß die Größe der Ionen für die Möglichkeit der Mischkristallbildung maßgeblich sein müsse. Seitdem wir über die Größe der einzelnen Ionen-Arten in Kristallgebäuden exakte Daten besitzen, liegt es nahe, den Einfluß der Ionengröße auf die Möglichkeit der Mischkristallbildung planmäßig zu untersuchen und es empfiehlt sich, solche Untersuchungen

<sup>1)</sup> Anlässlich der Erörterungen von F. MACHATSCHKI, Centralbl. f. Min. 1930, Abt. A, S. 191.

zunächst an möglichst einfachen Verbindungen durchzuführen. Arbeiten dieser Art sind insbesondere von italienischen Forschern ausgeführt worden. G. NATTA und L. PASSERINI<sup>1)</sup> fanden, daß bei den Monoxyden zweiwertiger Metalle, welche den Natriumchlorid-Typus aufweisen, tatsächlich die Größenverhältnisse der Ionenradien die Möglichkeit der Mischkristallbildung eindeutig bestimmen. Die binären Systeme der Monoxyde von Mg, Ca, Ni, Co, Mn, Cd wurden untersucht. In bezug auf isomorphe Mischbarkeit bilden die Monoxyde dieser Metalle zwei Gruppen, nämlich einerseits CaO und CdO, andererseits MgO, NiO, CoO; eine Mittelstellung nimmt MnO ein. Es ist dies genau das Verhalten, welches man nach Maßgabe der Ionenradien erwarten konnte.

Es sei hier auch an die sehr wichtigen grundsätzlichen Betrachtungen von O. HASSEL (43, 44) erinnert, ob bei stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindungen die chemisch verschiedenen Partikeln stets raumgruppenmäßig verschiedene Positionen im Kristallgebäude einnehmen müssen, oder ob durch eine Art „innere Mischkristallbildung“ eine statistische Verteilung ungleicher Partikelarten auf gleichartige Gitterpositionen stattfinden könne. HASSEL untersuchte die Kristallstrukturen der streng stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindungen



und fand für alle Verbindungen gleiche Struktur; es müssen sich also im Kristallgebäude 5  $\text{NH}_3$  und 1  $\text{H}_2\text{O}$  statistisch auf die  $4 \times 6$ -zähligen Positionen verteilen, da geometrisch keine regelmäßigere Anordnungsweise möglich ist.

Dieser von HASSEL behandelte Fall erhält neuerdings noch größere Wichtigkeit durch den Befund von W. H. TAYLOR (133), daß im Minerale Analcim,  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  die Atome von Aluminium und Silicium ebenfalls eine rein statistische Verteilung einnehmen müssen, trotzdem das Mengenverhältnis zwischen Silicium und Aluminium, nach Maßgabe der chemischen Analysen, zweifellos konstant und streng stöchiometrisch bestimmt ist. Wir haben auch hier den Fall einer „inneren Mischkristallbildung“ eines in stöchiometrischer Beziehung invarianten Kristalles. Eine andere Lösung für dieses Problem der Analcimstruktur, nämlich eine Lösung durch eine nicht-kubische Struktur sucht F. KÄSTNER<sup>2)</sup> in einer soeben erschienenen Abhandlung.

<sup>1)</sup> G. NATTA und L. PASSERINI, Gazz. chim. 1929, Bd. 59, S. 129. L. PASSERINI, Gazz. chim. 1929, Bd. 59, S. 144.

<sup>2)</sup> F. KÄSTNER, Zeitschr. f. Krist. 1931, Bd. 77, S. 353.

Es sei hier auch an die analytisch-statistischen Untersuchungen von W. KUNITZ erinnert, welche die richtige Formel des Tremolits,  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$  ableiten konnte, bevor die Bestimmung der Kristallstruktur durch B. WARREN zur gleichen Formel führte, während man bisher dem Tremolit die Formel  $\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4$  zugeschrieben hatte. Bei den Turmalinen blieb allerdings die richtige Erkenntnis der Formel den Untersuchungen von F. MACHATSCHKI vorbehalten.

## VII. Bau komplexer Ionen und Moleküle

Es ist von besonderem Interesse für viele Aufgaben der Kristallchemie, auch die Geometrie des Molekülbaues als Auswirkung von Eigenschaften der beteiligten Atom-Arten zu erörtern. Die Vorstellung, daß kugelförmige starre Partikeln entgegengesetzter elektrischer Ladung unter Molekülbildung in Wechselwirkung treten, ist von A. MAGNUS zum ersten Male mit der Betrachtung verknüpft worden, daß die Größenverhältnisse der Partikeln von Einfluß auf die geometrische Form der Komplexmoleküle sein müssen, eine Auffassung, die sich dann in der Chemie unbegrenzter Partikelmengen, in der Kristallchemie, als besonders fruchtbar erweisen sollte. Aber gerade bei der Bildung von Komplexen aus einigen wenigen Einzelpartikeln ist eine Betrachtung dieser Art eigentlich etwas weniger zutreffend als in der Kristallchemie, weil bei der Bildung zahlenmäßig begrenzter Komplexe Polarisations-Erscheinungen und Valenzbindungen besondere Bedeutung erlangen.

Der Bau komplexer Ionen und Moleküle ist gekennzeichnet durch den Umstand, daß sich die gegenseitige Verknüpfung meistens nicht einfach nach den Gesetzen elektrostatischer Anziehung entgegengesetzt geladener starrer Partikeln vollzieht; die Annahme eines fünffach positiv geladenen Ions von Stickstoff oder eines siebenfach positiv geladenen Ions von Chlor ist ja nur eine Abstraktion, um die starken Bindungskräfte, welche die einwertig negativen Gruppen  $\text{NO}_3$  oder  $\text{ClO}_4$  zusammenhalten, in einfacher Weise zu veranschaulichen und grob nach Maßgabe ihrer Größe zu ordnen. In Wahrheit handelt es sich um Bindekräfte durch Wechselwirkung von Elektronen, oder, wo es sich auch hier um elektrostatische Anziehung handelt, sind Erscheinungen der Dipol-Orientierung und der Polarisation stark an der Energiebilanz beteiligt. Auch der Bau solcher komplexer Gebilde zeigt in vielen Fällen schon in geometrischer Beziehung, daß er nicht ausschließlich durch elektrostatische Kräfte zwischen starren kugelförmigen Gebilden entstanden sein kann. Ein rein elektrostatisches Gebilde aus starren kugelförmigen Partikeln dürfte z. B. bei einem Aufbau aus drei Partikeln stets nur linearen Bau zeigen, ein Gebilde der Formel  $\text{AX}_3$  dürfte nur streng ebenen Bau

9\*



aufweisen, mit der Partikel A im Zentrum eines aus den drei X gebildeten gleichseitigen Dreiecks, für das Gebilde  $AX_4$  wäre ein exakt tetraedrischer Bau die stabilste Anordnung. Man hat versucht, die Abweichung der Partikeln von dem Idealfalle starrer Ionen zu berücksichtigen, indem man den Einfluß der Ionen-Polarisierbarkeit in Rechnung gestellt hat, und man ist auf diese Weise zu Ergebnissen gelangt, welche der Wirklichkeit schon bedeutend näherkommen.

Es sei hier an die klassischen Untersuchungen von M. BORN und von F. HUND über den Einfluß der Polarisationserscheinungen auf den Molekülbau erinnert. Eine ausführliche Erörterung des Aufbaues komplexer Partikeln aus polarisierbaren Ionen findet man in dem neuen Buche von A. E. VAN ARKEL und J. H. DE BOER (7).

W. H. ZACHARIASEN (183) hat neuerdings eine wichtige Gesetzmäßigkeit über den geometrischen Bau komplexer Partikeln entdeckt, in Abhängigkeit von der Valenz der beteiligten Atome.

Besteht ein Molekül oder ein Radikal-Ion, dessen Ladung wir mit dem Index m bezeichnen (im Falle des neutralen Moleküls ist  $m = 0$ ) aus zwei Partikelarten X und Y und nennen wir  $\Sigma v$  die Summe der Valenzelektronen v von X und Y; bezeichnen wir mit p die Anzahl der Valenzelektronen desjenigen Edelgases, welches als erstes nach dem Elemente Y im periodischen System folgt, so ist das Gebilde  $XY_2$  kollinear gestreckt, wenn

$$\Sigma v = 2p,$$

hingegen gewinkelt wenn

$$\Sigma v > 2p.$$

Das Gebilde  $XY_3$  ist komplanar, wenn

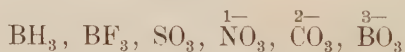
$$\Sigma v = 3p,$$

hingegen pyramidal, wenn

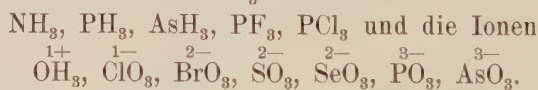
$$\Sigma v > 3p.$$

Als Beispiel für den Fall der kollinearen Gebilde aus drei Atomen nennt ZACHARIASEN die Moleküle  $CO_2$ ,  $ON_2$ ,  $CS_2$ , die Ionen  $NN_2^{1-}$ ,  $HF_2^{1-}$ , als Beispiele für den Fall der gewinkelten Gebilde aus drei Atomen nennt er  $OH_2$ ,  $SO_2$ ,  $OO_2$  (Ozon)?,  $SH_2$ ,  $NO_2^{1-}$ ,  $NO_2^{1-}$ .

Als Beispiel komplanarer Gebilde  $XY_3$  aus vier Atomen führt er an



und als pyramidale Gebilde  $XY_3$  die Moleküle



Es handelt sich hierbei um Beziehungen, die zweifellos mit den neuen Hilfsmitteln der Quantenmechanik exakt behandelt werden

können. Die Wege, die hierbei zum Erfolg führen werden, erscheinen in einer Abhandlung von W. HEITLER und G. RUMER (46) bereits angedeutet.

Die Bildung komplexer Ionen ist ein Vorgang, der für die Molekülchemie und die Kristallchemie sehr bedeutungsvoll ist. Es handelt sich hierbei in den meisten Fällen um die Entstehung eines Koordinationsgebildes mit einem Zentralatom hoher Valenz, das von Atomen, Molekülen oder Ionen in regelmäßiger Weise umgeben wird. Die Ladung des komplexen Gebildes ist gleich der Differenz der Ladungszahlen von Zentralatom und peripherischen Partikeln. Beispielsweise können wir uns das Gebilde des zweiwertig negativen Ions  $\text{SO}_4$  aus einer sechsfach positiven Schwefelpartikel und 4 zweifach negativen Sauerstoffpartikeln aufgebaut denken, die resultierende Ladung ist  $6 - 4 \times 2$  also minus 2. Ebenso kann man sich das Ion  $\text{SiO}_4$  aus vierfach positivem Silicium und zweifach negativem Sauerstoff aufgebaut denken, mit der resultierenden Ladung minus 4, nämlich  $4 - 4 \times 2$ .

Diese elektrostatische Auffassung der Bildung komplexer Ionen, wie sie etwa in den klassischen Arbeiten KOSSEL's zum Ausdruck gelangt, ist als eine erste Annäherung zu betrachten. Denken wir uns ein sechsfach positives Ion von Schwefel, umgeben von vier zweifach negativen Ionen des Sauerstoffs, so wird die polarisierende Wirkung eines solchen Schwefel-Ions auf die vier Sauerstoff-Ionen eine sehr starke sein, wegen der hohen Ladung und des geringen Radius eines solchen Schwefel-Ions. Es wird auf die negativen Ladungseinheiten der Sauerstoff-Ionen eine Anziehung ausgeübt, die zu einer Abtrennung von negativer Ladung aus den Sauerstoffpartikeln und zu einer Angliederung derselben an die Schwefelpartikel führt. Wie weit eine solche Polarisation der Sauerstoff-Ionen führt, ist von den Elektronenaffinitäten aller beteiligten Gebilde abhängig, jedenfalls wird aber aus dem hypothetischen Idealfalle elektrostatischer Wechselwirkung starrer Ionenkugeln, oder richtiger statt seiner, ein Fall entstehen, der eher als eine valenzmäßige Bindung zwischen Schwefel und vier Sauerstoffpartikeln bezeichnet werden muß. Von einer solchen Valenzbindung wird die äußere freie Ladung des Komplexes nicht beeinflusst, nur der innere Bau des Komplexgebildes wird geändert.

Im allgemeinen kann man voraussagen, daß der innere Bau eines Anions  $\text{BX}_4$  um so mehr dem Aufbau aus starren kugelförmigen Ionen entspricht, je niedriger die Ladung von B und je schwächer die Polarisierbarkeit der Partikeln X ist.

In der Reihe der Komplex-Ionen:

	Ladung der Partikel B
vierfach negatives $\text{SiO}_4$	4
dreifach negatives $\text{PO}_4$	5
zweifach negatives $\text{SO}_4$	6
einfach negatives $\text{ClO}_4$	7

muß daher der Komplex  $\text{SiO}_4$  in höherem Grade als  $\text{ClO}_4$  einem Aufbau aus fünf kugelförmigen Gebilden entsprechen. Weiter darf man voraussagen, daß Form und Radien der Sauerstoffpartikeln im  $\text{SiO}_4$  in höherem Maße den kugelsymmetrischen zweiwertig negativen Sauerstoff-Ionen entsprechen werden, als jene der Sauerstoffpartikeln im  $\text{ClO}_4$ . Bei zunehmender Polarisierung der Sauerstoffpartikeln durch die Zentralpartikeln der Reihe  $\text{Si—P—S—Cl}$  wird die Elektronenzahl der Sauerstoffpartikeln verkleinert, der Radius wird abnehmen und die Gestalt wird von der Kugelform zunehmend abweichen. Die Messungen von W. H. ZACHARIASEN (181) am  $\text{NaClO}_4$  scheinen dies zu bestätigen.

Bei den komplexen Partikeln aus Sauerstoff und Silicium<sup>1)</sup> scheint das Bild kugelförmiger Ionen noch im wesentlichen zutreffend zu sein. Die Gründe, die ich zugunsten einer solchen Auffassung geltend gemacht habe, findet man in einer Fußnote bei W. L. BRAGG (14). Folgende Tatsachen sprechen dafür, daß wir die aus Silicium und Sauerstoff bestehenden komplexen Gebilde, seien es nun Ionen endlicher Größe, unendlich ausgedehnte Ketten, Bänder, Netze oder Raumgebilde, mit einem für unsere Zwecke ausreichenden Grade der Annäherung als bestehend aus vierwertig positivem Silicium und zweiwertig negativem Sauerstoff betrachten dürfen.

a) Es ist erfahrungsgemäß möglich, den Kristallbau und die physikalischen Eigenschaften der Silicium-Sauerstoff-Komplexe durch Beryllium-Fluor-Komplexe abzubilden (Modellstrukturen, wie  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$ ). Partikeln von zweiwertig positivem Beryllium und einwertig negativem Fluor müssen schon mit einem hohen Grade der Annäherung der einfachen Vorstellung starrer geladener Kugeln entsprechen.

b) Es ist weiterhin möglich, die Eigenschaften der Silicium-Sauerstoff-Komplexe durch Germanium-Sauerstoff-Komplexe nachzubilden (Isomorphie von Quarz und  $\text{GeO}_2$ , Isomorphie von  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ , Silicium- und Germaniumgläser). Germanium ist in wesentlich höherem Maße als Silicium befähigt, in Lösungen echte vierwertig positive Ionen zu bilden.

c) Die Atomrefraktion des Sauerstoffs in Silikaten ist nicht wesentlich verschieden von der Atomrefraktion des Sauerstoffs in echten Koordinationsverbindungen, wie Korund oder Magnesiumoxyd.

Man könnte überhaupt (wie ich bereits 1927—28 zeigte) den Eindruck erhalten, als seien die Unterschiede zwischen Ionenbindungen und Valenzbindungen in Kristallen in vielen Fällen zum mindesten nicht so wichtig für das Ergebnis der Wechselwirkung

<sup>1)</sup> Man vergleiche über die stöchiometrische Zusammensetzung solcher Partikeln den Abschnitt über die Silikate.



zwischen den Atomen, wie man es vielleicht sonst aus dem Verhalten analoger gasförmiger Moleküle vermuten könnte, und daß unser einfaches Bild kugelförmiger Ionen von der Wahrheit auch dann nicht sehr weit entfernt ist, wo es sich nicht um Wechselwirkungen zwischen Ionen im engeren Sinne handelt.

Die hier erörterte Frage, ob die aus Silicium und Sauerstoff bestehenden Komplexe in erster Näherung als ähnlich den vierwertig positiven Ionen des Siliciums und aus zweiwertig negativen Ionen des Sauerstoffs betrachtet werden dürfen, und die wir mit dem für kristalchemische Betrachtungen heute ausreichenden Grade von Genauigkeit bejahen dürfen, bedeutet jedoch keineswegs, daß es überhaupt in Frage gestellt werden könne, ob Silikate Ionenverbindungen seien. Der innere Bau der Komplexgebilde  $\text{Si}_n\text{O}_m$  ist ohne Einfluß auf die resultierende Ladung der komplexen Anionen und der Bau der Silikate und Alumosilikate ist im allgemeinen der typische Bau von Ionengittern, in denen die komplexen Anionen durch die üblichen Kationen der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle, in manchen Fällen auch durch jene des Aluminiums abgesättigt werden. Nur in einer Beziehung unterscheiden sich viele Silikate von den Ionengittern etwa des Steinsalztypus, nämlich durch den Umstand, daß die komplexen Anionen sich mit unendlicher Ausdehnung kettenartig, bandartig oder in Form ebener oder räumlicher Netze durch den ganzen Kristall ununterbrochen hindurchziehen und daß derart beispielsweise in den Kristallgebäuden der Feldspate die Kationen in ein zusammenhängendes Anionengerüst eingelagert sind. Die Silikate und Alumosilikate sind im allgemeinen ganz typische Ionengitter, ungeachtet des Problems, ob die komplexen Anionen selbst wieder aus Ionen-ähnlichen Gebilden aufgebaut sind, oder ob valenzartige Bindung zwischen Silicium und Sauerstoff eine für unsere Betrachtungen wesentliche Verzerrung der Partikeln bedingt.

Auch die Beeinflussung der Atomabstände innerhalb komplexer Gebilde durch den Einfluß der Nachbarpartikeln (Kontrapolarisation) in Kristallgebäuden ist in neuerer Zeit Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen. Es sei hier auf die schönen, mittels refraktometrischer Methoden durchgeführten Arbeiten über die Beeinflussung des Baues komplexer Partikeln hingewiesen, die unter der Leitung von K. FAJANS ausgeführt worden sind, insbesondere auf eine Untersuchung von P. WULF und H. K. CAMERON (164) über die Halogenide des Ammoniums, speziell auch über das Ammoniumfluorid.

Ein weiterer Fortschritt von großer Tragweite ist kürzlich erzielt worden, als L. PAULING (113) erkannte, daß der kugelsymmetrische, beziehungsweise rotationssymmetrische Bau mancher komplexer Kristallbausteine durch eine tatsächliche Rotation im Kristallverbände bedingt ist. Als Beispiel sei die Rotation des Ammonium-Ions in

manchen Halogeniden des Ammoniums genannt. Die Rotation des Ions gibt sich durch den Verlauf der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur zu erkennen, indem neben Schwingungsquanten auch Rotationsquanten Beiträge zur spezifischen Wärme liefern <sup>1)</sup>.

### VIII. Kristallstrukturen metallischer Elemente und Legierungen <sup>2)</sup>

Auch auf dem großen Arbeitsgebiete der metallischen Elemente und der Legierungsphasen hat sich die Vorstellung des Kristallbaues aus kugelförmigen Partikeln von bestimmtem Radius als fruchtbar erwiesen. Es sei zunächst eine Untersuchung von W. HUME-ROTHERY (58) erwähnt, in welcher dieser Verfasser versucht, gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen den Atomradien verschiedener metallischer Elemente zu finden. Er folgerte aus seinen Untersuchungen, daß die Atomradien metallischer Elemente in engem Zusammenhange stehen, einerseits mit einer bestimmten Potenz der Kernladung, und zwar etwa  $Z^{1/3}$ , andererseits mit der Hauptquantenzahl  $n$  der betreffenden äußersten Elektronenschale. Er benutzte für seine Ableitungen das empirische Material von Atomabständen in freien Elementen, das in den üblichen Handbüchern vorzufinden ist. Im einzelnen können gegen seine Schlußfolgerungen Einwände erhoben werden, besonders bezüglich der vierwertigen Elemente, da er für das Element Hafnium eine ältere unrichtige Zahl für den Atomabstand voraussetzt und auf Grundlage dieser Zahl eine nicht zutreffende Gleichung für die Atomabstände vierwertiger Elemente ableitet. Er wird durch diese Ergebnisse zu dem Schluß geführt, daß die Atomabstände des Diamants durch dieselben Ausdrücke dargestellt werden, wie die Atomabstände typisch metallischer Elemente mit hoher Koordinationszahl, ein Schluß der sicher unrichtig ist; und er verwirft auf Grundlage derartiger Betrachtungen das wohl allein zuverlässige Fundament für den Vergleich von Radien verschiedenartiger Elemente, nämlich die Voraussetzung, daß diese Radien an analogen Strukturtypen ermittelt sind, oder doch wenigstens bezüglich des Einflusses der Koordinationszahl in der jetzt üblichen Weise korrigiert sind.

Eine Untersuchung des Verfassers über die Atomabstände in

<sup>1)</sup> Man vergleiche hierüber auch F. J. G. RAWLINS, *The New Crystallography*, Nature 1931, Bd. 127, S. 632.

<sup>2)</sup> Man vergleiche außer den im Literaturverzeichnis genannten Arbeiten von J. D. BERNAL über Kristallstruktur und Systematik metallischer Stoffe (9, 10), auch die soeben erschienene ausführliche zusammenfassende Darstellung desselben Verfassers in „Fortschritte der technischen Röntgenkunde“ II, S. 200, Fortschritte der modernen Metallforschung, Leipzig 1931, ferner auch die Publikation von R. H. CANFIELD, *The Stability of Metallic Crystal Lattices*, Physical Review 1930, Bd. 35, S. 530.

Metallen (30) hatte den Zweck, für eine Anzahl metallischer Elemente vergleichbare Größen der Radien zu ermitteln, und zwar in Kristallgebäuden der Koordinationszahl 12, d. h. an hexagonal dichtest gepackten und regulär flächenzentrierten Kristallen. Die Untersuchung wurde z. T. an den reinen metallischen Elementen ausgeführt, sofern diese Strukturen die Koordinationszahl 12 aufwiesen, z. T. an Mischkristallen, welche einen der beiden genannten Strukturtypen zeigten. Es dürfte dieser Weg zur Zeit allein gangbar sein, um vergleichbare Daten über die Atomradien zahlreicher Metalle in vergleichbarem Zustande zu erhalten, und die Einwände, welche HUME-ROTHERY gegen dieses Verfahren vorbringt, erscheinen nicht sehr überzeugend, besonders in Anbetracht der Schwierigkeiten, die seinen eigenen Vorschlägen anhaften. Ein vergleichbarer Zustand der Atome wird in typisch metallischen Kristallen gleicher Bauart viel besser gewährleistet sein, als bei dem willkürlichen Vergleiche metallischer und unmetallischer Kristallgebäude verschiedenster Koordinationszahlen. Eine Ermittlung der Atomradien metallischer Elemente aus den Atomabständen von Mischkristallen, deren eine Komponente in bezug auf Radius bekannt ist, hat jedoch zur Voraussetzung, daß die Atomabstände der Mischkristalle in bekannter gesetzmäßiger Weise von den Atomradien der Endglieder bedingt werden. Es ist Additivität der Atomabstände in Mischkristallen von L. VEGARD postuliert worden, meistens sind jedoch bei genauen Messungen Abweichungen von dieser Additivität nachweisbar. Nur in relativ wenigen Fällen erreichen diese Abweichungen ein solches Ausmaß, daß die Ermittlung der Radien mit Hilfe von Mischkristallen zu ernststen Fehlern führt. Bei der Bestimmung des Radius des Mangans aus den Atomabständen in Mangan- oder Kupferlegierung ist jedoch ein solcher Fehler vorgekommen; der Radius des Mangans wurde um etwa 5% zu hoch bestimmt. In den Legierungen des Mangans und Kupfers tritt nämlich eine der größten, bis jetzt bekannten, Abweichungen vom additiven Verhalten auf, wie durch genaue Untersuchung von E. PERSSON (116) gezeigt worden ist. Die unrichtige Annahme über den Radius des Mangans machte sich sogleich bemerkbar, als man die Verbindungen  $MnS_2$  und  $MnSe_2$  nach Maßgabe der Metallradien in das System analoger Verbindungen einreichte: durch die Berichtigung des Radius ist diese Unstimmigkeit behoben worden, vgl. die Tabelle auf S. 100.

Abweichungen vom additiven Verhalten der Atomabstände in Legierungen werden, wie WESTGREN und ALMIN (149) gezeigt haben, ganz besonders in solchen Fällen beobachtet, in welchen einer der Legierungspartner den Reihen der Übergangselemente angehört. Man könnte glauben, daß bei solchen Legierungen eine Komplettierung unvollständiger Elektronenschalen im Mischkristall stattfindet, und daß durch eine derartige Wechselwirkung der beiden Partner die Ab-



weichungen vom additiven Verhalten der Atomabstände bedingt werden.

In einer späteren Arbeit hat W. HUME-ROTHERY (59) versucht, für eine Anzahl von Elementen auf Grundlage der Atomabstände die Quantenzustände der Atome im kristallisierten Zustand zu deuten. Wenngleich der Zeitpunkt einer endgültigen Stellungnahme zu dieser Frage noch nicht gekommen sein dürfte, scheinen doch seine Untersuchungen einen Weg anzudeuten, der zu einem tieferen Verständnis der Wechselwirkung der Partikeln in Kristallen führen kann. Endgültige Entscheidungen in diesen Fragen wird wohl die genaue Festlegung des Energieniveaus im Kristall durch Präzisionsmessungen der Absorptions- und Emissionsspektren im langwelligen Röntgengebiet erbringen.

Eine zeitlich etwas weiter zurückliegende Arbeit von W. HUME-ROTHERY (57) weist auf einen Zusammenhang hin, welcher zwischen dem Kristallbau der Elemente und ihrer Stellung im periodischen System zu bestehen scheint. Teilt man die Elemente der sogenannten Nebenreihen, wie etwa die Elemente von Kupfer bis Brom, in Gruppen ein, welche wir entsprechend der Anzahl Valenzelektronen bezeichnen (beispielsweise gehören Kupfer und Silber der Gruppe 1 an, Brom und Jod der Gruppe 7, analog der üblichen Einteilungsweise im periodischen System), und bezeichnen wir die Gruppennummer als G, so besteht folgender Zusammenhang zwischen Gruppennummer und der Anzahl k nächster Nachbarn (Koordinationszahl) im Kristallgitter:

$$k = 8 - G$$

Beispielsweise hat Jod einen Nachbarn im Kristallgitter, Selen zwei, Arsen drei, Germanium vier, Gallium fünf und Zink sechs.

In dem Gebiete der sogenannten intermetallischen Verbindungen gibt es große Gruppen von Stoffen, welche der Deutung und Klassifizierung durch molekülchemische Betrachtungsweisen unüberwindliche Schwierigkeiten in den Weg legen.

Die klassischen Begriffe der molekularchemischen Valenz-Eigenschaften reichten nicht aus, um solche intermetallischen Verbindungen zu deuten, wie etwa  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  in welchen die Mengenverhältnisse der verschiedenen Atome offenbar ganz anderen Gesetzen folgen, als man nach der molekülchemischen Wertigkeit der betreffenden Elemente erwarten sollte. Auch für dieses Arbeitsgebiet wissen wir heute, besonders dank den Arbeiten von A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN, daß wir eine Überwindung der Schwierigkeiten nur durch Anwendung rein kristallchemischer Betrachtungsweisen erzielen können.

Ein Stoff wie beispielsweise  $\gamma$ -Messing, die Kristallart mit 5 Atomen Kupfer auf je 8 Atome Zink, existiert sicher niemals als Molekül; erst durch Wechselwirkung zwischen einer großen Anzahl Kupfer-

und Zinkatome in diesem Mengenverhältnis entsteht ein Kristallgebäude solcher Zusammensetzung als eine selbständige Phase, und die stöchiometrischen Gesetze, nach welchen derartige intermetallische Verbindungen gebildet werden, scheinen sich stark von den wohl-bekannten stöchiometrischen Gesetzen zu unterscheiden, nach welchen die gewöhnlichen Valenzverbindungen der Molekülchemie entstehen.

Es gibt jedoch gewisse, sicher nicht nur formale, Zuordnungen zwischen der Molekülchemie und der Kristallchemie, die sich in der Art und Weise äußern, in welchen das Mengenverhältnis zwischen wägbaren Atomen und Valenzelektronen den Bau von intermetallischen Kristallphasen beherrscht.

Wir kennen alle die große physikalische Ähnlichkeit zwischen dem Molekül des Stickstoffs  $N_2$  und dem Molekül des Kohlenstoffmonoxyds CO, die sich in der nahen Übereinstimmung des thermodynamischen Verhaltens beider Stoffe äußert. Diese Ähnlichkeit beruht offenbar darauf, daß dieselbe Gesamtzahl von Elektronen an je 2 positive Kerne gebunden ist. Es war zu erwarten, daß fester Stickstoff und Kohlenstoffmonoxyd gleichen Kristallbau aufweisen sollten, dies ist inzwischen durch eine Untersuchung von L. VEGARD <sup>1)</sup> festgestellt worden (vgl. auch S. 98).

Es handelt sich hier um einen jener Fälle, in welchen das Kristallgebäude eines chemischen Elementes sehr nahe übereinstimmt mit dem Kristallgebäude einer chemischen Verbindung aus 2 Atomarten, die im periodischen System jenem Elemente gleich nahe benachbart sind. Es gibt, wie schon früher dargelegt wurde, zahlreiche Beispiele für diese Art von Kristallverwandtschaft: hierher gehört das Paar

Graphit-Bornitrid,

oder die Stoffgruppe:

Elektronenzahl	Stoff	Atomabstand
32 + 32	GeGe	2,445 Å
31 + 33	GaAs	2,435 "
30 + 34	ZnSe	2,452 "
29 + 35	CuBr	2,460 "

die sämtlich mit dem Strukturtypus der Zinkblende, beziehungsweise des Diamants, kristallisieren. Ganz entsprechend ist die Reihe

SnSn, InSb, CdTe, AgJ.

Beziehungen dieser Art gelten bekanntlich nicht nur zwischen Elementen und chemischen Verbindungen, sondern auch zwischen chemischen Verbindungen, welche durch die gleiche Art von Substitutionen abgeleitet werden können wie z. B.:

<sup>1)</sup> L. VEGARD, Zeitschr. f. Physik 1930, Bd. 61, S. 185.

Elektronenzahl	Stoff	Atomabstand
29 + 53	CuJ	2,618
30 + 52	ZnTe	2,637
31 + 51	GaSb	2,638
34 + 48	SeCd	2,62

Ganz analog ist offenbar die Verwandtschaft im Kristallbau zwischen

### ON<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>

Für die nahe Analogie der Kristallgebäude ist in solchen und ähnlichen Fällen vor allem das Mengenverhältnis zwischen der Anzahl der Atome einerseits, der Anzahl der Valenzelektronen andererseits maßgebend.

Bei intermetallischen Phasen finden wir nach HUME-ROTHERY sowie WESTGREN und PHRAGMÉN wiederum dieselbe Eigentümlichkeit, daß in sehr vielen Fällen strukturelle Analogie, die Isomorphie, eintritt, sobald das Mengenverhältnis zwischen Atomen und Valenzelektronen einen bestimmten, charakteristischen Wert annimmt, wie in der Stoffreihe:

	Valenzelektronen	Mengenverhältnis zwischen Valenzelektronen und Atomen
Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> . . . .	5 × 1 + 8 × 2	21 : 13
Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub> . . . .	9 × 1 + 4 × 3	21 : 13
Cu <sub>31</sub> Sn <sub>8</sub> . . . .	31 × 1 + 8 × 4	63 : 39 = 21 : 13

Diese Ähnlichkeit der Kristallstruktur zwischen Stoffen mit gänzlich verschiedener chemischer Formel ist den Erfahrungen der alten Kristallchemie vollkommen fremd. Die Definition der Isomorphie im Sinne MITSCHERLICH's die vor den Ergebnissen der Röntgenforschung für allgemein gültig angesehen wurde, verlangt das Vorliegen chemischer Analogie als Grundbedingung der kristallographischen Verwandtschaft. Diese chemische Analogie mußte zum mindesten in einem analogen Zahlenverhältnis der verschiedenen Atomarten in der chemischen Bruttoformel bestehen. In dem eben beschriebenen Falle ist von Analogie der chemischen Bruttoformel im Sinne der alten Kristallchemie nichts zu erblicken. Die Analogie des stofflichen Bestandes bezieht sich nicht mehr auf das gegenseitige Mengenverhältnis der chemisch verschiedenen Atomarten, sondern auf das Mengenverhältnis zwischen Atomen und Valenzelektronen und muß begründet sein in einer besonderen Art Wechselwirkung zwischen Valenzelektronen und ionisierten Atomen. Eine Klärung dieser Wechselwirkung wird offenbar wichtige Erkenntnisse über die Beziehungen zwischen Molekülbildung und Kristallbildung liefern können.



Besonders bedeutungsvoll erscheint in diesem Zusammenhange die neue Entdeckung WESTGREN (150, 151, 152, 153), daß die Elemente der Eisenfamilie, der Rutheniumfamilie und der Osmiumfamilie in intermetallische Kristallgebäude der eben besprochenen Art in solchen Mengenverhältnissen eingehen, als wenn sie null Valenzelektronen besitzen, daß also in den Kristallgebäuden des  $\gamma$ -Typus, für welchen das Mengenverhältnis Atome: Valenzelektronen = 13:21 gefordert wird, die stofflichen Bestände  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ ,  $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$ ,  $\text{Pd}_5\text{Zn}_{21}$ ,  $\text{Pt}_5\text{Zn}_{21}$  und  $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$  angetroffen werden. Es liegt über die letztgenannten Phasen eine ausführliche Untersuchung von W. EKMAN (25) vor.

Es handelt sich in allen diesen Fällen um Kristallgebäude, in welchen Atome metallischer Elemente sehr hoher und sehr niedriger Ionisierungsspannung in Wechselwirkung treten, und es liegt nahe, anzunehmen, daß in solchen Fällen die Wechselwirkung nur zur Beanspruchung der am leichtesten abtrennbaren Elektronen führt, beispielsweise beim  $\text{Pd}_5\text{Zn}_{21}$  nur zur Beanspruchung der  $2 \times 21$  Valenzelektronen der Zinkatome.

Ähnliche Gesetzmäßigkeiten, wie bei den Kristallgebäuden des  $\gamma$ -Messings sind von WESTGREN und seinen Mitarbeitern auch bei den Gebäuden vom Typus des  $\beta$ -Messings und des Typus  $\beta$ -Mangan beobachtet worden, in denen also der Bau der Kristalle abhängig ist von dem Mengenverhältnis zwischen Atomen und Valenzelektronen, wobei für eine Reihe von Elementen der Übergangsreihen die Zahl der beteiligten Valenzelektronen gleich Null gesetzt werden muß.

Für die Struktur des  $\beta$ -Messings (Cäsiumchloridtypus) mögen folgende Beispiele von Legierungen nach WESTGREN und Mitarbeitern angeführt werden:

Zusammensetzung	Valenzelektronen	Mengenverhältnis zwischen Valenzelektronen und Atomen
CuZn	1 + 2	3 : 2
$\text{Cu}_3\text{Al}$	$3 \times 1 + 3$	$6 : 4 = 3 : 2$
$\text{Cu}_5\text{Sn}$	$5 \times 1 + 4$	$9 : 6 = 3 : 2$
FeAl	$0 \times 1 + 3$	3 : 2
CoAl	$0 \times 1 + 3$	3 : 2
NiAl	$0 \times 1 + 3$	3 : 2

Es zeigt sich also bei den  $\beta$ -Phasen dieselbe Eigentümlichkeit wie bei den  $\gamma$ -Phasen, daß die Zahlenregel für das Mengenverhältnis 3:2 zwischen Valenzelektronen und Atomen bei Legierungen von Elementen der Übergangsreihen nur dann erfüllt erscheint, wenn diese Elemente in der Legierung als nullwertig angenommen werden.

Diese merkwürdige Erscheinung steht gewiß in ursächlichem Zusammenhange mit der Tatsache, daß gerade bei den Legierungen, in welchen die Elemente der Übergangsreihen anscheinend nullwertig

auftreten, eine bedeutende Kontraktion der Legierung eintritt, verglichen mit den Atomabständen, beziehungsweise den Atomvolumina der Komponenten.

Es sei schließlich noch ein besonders eigentümlicher Fall näher erwähnt, dessen Kenntnis wir ebenfalls WESTGREN und seinen Mitarbeitern verdanken, nämlich den Fall gewisser Legierungen, welche die Struktur einer Kristallart des Mangans, des  $\beta$ -Mangans aufweisen, und bei denen das Mengenverhältnis zwischen Valenzelektronen und Atomen ebenso wie beim  $\beta$ -Messing 3:2 beträgt, Legierungen, welche sozusagen eine alternative Form des  $\beta$ -Messings darstellen.

Zusammensetzung	Valenzelektronen	Mengenverhältnis zwischen Valenzelektronen und Atomen
$\text{Ag}_3\text{Al}$	$3 \times 1 + 3$	$6:4 = 3:2$
$\text{Au}_3\text{Al}$	$3 \times 1 + 3$	$6:4 = 3:2$
$\text{Cu}_3\text{Si}$	$5 \times 1 + 4$	$9:6 = 3:2$
$\text{CoZn}_3$	$1 \times 0 + 6$	$6:4 = 3:2$

Wiederum muß das Kobalt als nullwertig gerechnet werden, wenn die Zahlenregel erfüllt sein soll.

Es seien hier auch die schönen Arbeiten von C. H. JOHANSSON und J. O. LINDE (65, 66) über die Zustandsänderungen und den Kristallbau von Legierungen der Edelmetalle genannt, die uns wichtige Aufschlüsse über die Ordnungsvorgänge in Kristallgittern liefern, ferner die wichtigen Arbeiten von U. DEHLINGER und L. GRAF (22) sowie von G. SACHS und Mitarbeitern (100, 121, 122) über ähnliche Probleme.

In einer Reihe von sehr exakt ausgeführten Untersuchungen hat F. WEVER (154-161) die Kristallarten von wichtigen Legierungen aus Metallen der Eisengruppe studiert und hat hieraus Schlüsse über die Beeinflussung der Umwandlungspunkte des Eisens durch Legierungszusätze gezogen, die auch für die Technik von großer Bedeutung werden dürften<sup>1)</sup>.

Von ganz besonderem Interesse vom Standpunkte der Kristallchemie sind die ausgedehnten systematischen Untersuchungen, welche G. HÄGG über die Legierungen von Metallen der Übergangsreihen mit den Elementen Wasserstoff, Bor, Kohlenstoff und Stickstoff ausgeführt hat und deren Ergebnisse er vor kurzem in einer wichtigen zusammenfassenden Publikation dargestellt hat (37—40 und besonders 41).

Das Ergebnis von HÄGG's Untersuchungen ist, daß auch bei den metallartigen Phasen der Hydride, Boride, Karbide und Nitride der Übergangselemente der Kristallbau denselben Gesetzmäßigkeiten folgt, wie sie zuerst für die Ionenverbindungen als gültig erkannt worden

<sup>1)</sup> Siehe auch F. WEVER's soeben erschienene zusammenfassende Darstellung in Ergebnisse der technischen Röntgenkunde II, S. 240, Zur Systematik der Eisenlegierungen, Leipzig 1931.

sind. Der Kristallbau der von Hägg studierten Verbindungen erweist sich in einfacher Weise als abhängig von Mengenverhältnis und Größenverhältnis der beteiligten Atomarten: die Polarisationserscheinungen scheinen hier nicht in erheblichem Ausmaße Einfluß auf den Kristallbau auszuüben.

Hägg hat an einem sehr umfassenden, von ihm selbst erbrachten experimentellen Material den Beweis erbringen können, daß der Kristallbau der Hydride, Boride, Karbide und Nitride durch den Quotienten der Atom-Radien gesetzmäßig bestimmt wird. Für die Metalle nimmt er hierbei die Radien in Zwölfer-Koordination an<sup>1)</sup>, für die Metalloide die Radien

$$R_B = 0,97, R_C = 0,77, R_N = 0,71, R_H = 0,46 \text{ Å.}$$

Er berechnet nun für alle metallischen Elemente und für die genannten vier Metalloide die Radienquotienten  $R_{\text{Metalloid}} : R_{\text{Metall}}$ .

Die von ihm angewandten Radien und deren Quotienten hat er in folgender Tabelle zusammengestellt:

Radienquotient  $r = R_X : R_M$  ( $R_M$  und  $R_X$  in Å) nach G. Hägg

$R_M =$	Sc 1,51	Ti 1,45	V 1,33	Cr 1,27	Mn 1,29	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,24
B	0,64	0,67	0,73	0,76	0,75	0,77	0,78	0,78
C	0,51	0,53	0,58	0,61	0,60	0,61	0,62	0,62
N	0,47	0,49	0,53	0,56	0,55	0,56	0,57	0,57
H	0,30	0,32	0,35	0,36	0,36	0,37	0,37	0,37

$R_M =$	Y 1,6	Zr 1,59	Nb 1,46	Mo 1,38	Ma —	Ru 1,32	Rh 1,34	Pd 1,37
B	0,61	0,61	0,66	0,70	—	0,73	0,72	0,71
C	0,48	0,48	0,53	0,56	—	0,58	0,57	0,56
N	0,44	0,45	0,49	0,52	—	0,54	0,53	0,52
H	0,29	0,29	0,32	0,33	—	0,35	0,34	0,34

$R_M =$	La—Ce 1,85 → 1,6	Hf 1,57	Ta 1,45	W 1,39	Re 1,37	Os 1,33	Ir 1,35	Pt 1,39
B	0,52—0,61	0,62	0,67	0,70	0,71	0,73	0,72	0,70
C	0,42—0,48	0,49	0,53	0,55	0,56	0,58	0,57	0,55
N	0,38—0,44	0,45	0,49	0,51	0,52	0,53	0,53	0,51
H	0,25—0,29	0,29	0,32	0,33	0,34	0,35	0,34	0,33

$R_M =$	Ac —	Th 1,78	Pa —	U etwa 1,6	
B	—	0,55	—	0,61	$R_B = 0,97$
C	—	0,43	—	0,48	$R_C = 0,77$
N	—	0,40	—	0,44	$R_N = 0,71$
H	—	0,26	—	0,29	$R_H = 0,46$

<sup>1)</sup> Wobei einige Werte interpoliert sind, z. B. jene für Yttrium und Cassiopeium.



HÄGG gelangt nun zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Phasen, welche aus den Elementen H, B, C und N mit den Übergangsmetallen bestehen, zeigen stets metallischen Charakter.

2. Wenn in den genannten metallischen Phasen das Verhältnis Metalloidatomradius:Metallatomradius einen Wert, der in der Nähe von 0,59 zu liegen scheint, nicht übersteigt, so entstehen immer Strukturen, die als Einlagerungen von Metalloidatomen in Zwischenräumen von sehr einfachen Metallatomgittern angesehen werden können, und die als Einlagerungsstrukturen bezeichnet werden. Wird der genannte Grenzwert überschritten, so entstehen kompliziertere Strukturen.

3. Die Phasen mit Einlagerungsstrukturen sind meistens in der Nähe der Zusammensetzungen  $M_4X$ ,  $M_2X$ ,  $MX$  und  $MX_2$  homogen. Von diesen zeigen besonders die  $M_2X$ -Phasen oft breite Homogenitätsgebiete. Die Phasen  $M_2X$  und  $MX$  sind am gewöhnlichsten und sind in allen bei den entsprechenden Zusammensetzungen untersuchten Systemen gefunden. Phasen  $MX_2$  sind nur in Systemen mit einem kleinen Verhältnis Metalloidatomradius:Metallatomradius gefunden. Die meisten  $MX_2$ -Phasen zeigen Strukturen, bei welchen die Metalloidatome paarweise in dem Metallatomgitter eingelagert sind. Diese Strukturen sind als „ $X_2$ -Strukturen“ bezeichnet, in Gegensatz zu den „normalen Einlagerungsstrukturen“, wo die Metalloidatome einzeln eingelagert sind.

4. Die Metallatomgitter aller bisher untersuchten normalen Einlagerungsphasen gehören vier Typen an oder können aus diesen durch sehr geringe Deformationen abgeleitet werden. Die weitaus verbreitetsten dieser Typen sind die kubische dichteste Kugelpackung (= flächenzentriert kubisches Gitter) und die hexagonale dichteste Kugelpackung, beide mit der Koordinationszahl 12. Der erste Typus ist bei den  $MX$ -Phasen, der letzte bei den  $M_2X$ -Phasen am häufigsten. Das dritte Metallatomgitter ist das raumzentriert kubische und das vierte das einfach hexagonale mit dem Achsenverhältnis 1 (beide mit der Koordinationszahl 8). Die zwei letzten sind nur in einigen Fällen beobachtet.

Die Metallatomgitter der in Punkt 3 erwähnten „ $X_2$ -Strukturen“ sind flächenzentriert tetragonal und entstehen durch eine ziemlich beträchtliche Deformation des flächenzentriert kubischen Gitters. Diese größere Deformation beruht wahrscheinlich auf der länglichen Form der eingelagerten  $X_2$ -Gruppen.

5. Bei den normalen Einlagerungsstrukturen lagern sich die Metalloidatome immer in solchen Zwischenräumen des Metallatomgitters, daß Kontakt zwischen dem Metalloidatom und den umgebenden Metallatomen entstehen kann. Unter den Lagen, wo diese Bedingung erfüllt werden kann, wählen sie immer diejenigen aus, wo sie den größten Raum erhalten können und also von so vielen Metallatomen

wie möglich umgeben sind. Sie streben also unter Erhalten der Kontaktbedingungen nach einer größtmöglichen Koordinationszahl. Bei den bisher untersuchten Strukturen ist die Koordinationszahl der Metalloidatome 6 oder 4. In jeder Phase sind wahrscheinlich alle Metalloidatome immer in gleichwertigen Lücken des Metallatomgitters verteilt und haben also alle dieselbe Koordinationszahl.

In der folgenden Tabelle ist eine Zusammenstellung der erörterten Strukturen der Hydride, Boride, Carbide und Nitride wiedergegeben, mit der Angabe des Radienquotienten  $r$ , welcher die Zugehörigkeit zu den verschiedenen Strukturarten nach den Ergebnissen von HÄGG bedingt.

Übersicht der normalen Einlagerungsstrukturen,  
nach G. HÄGG

Koordina- tionszahl der Metallatome	Metallatomgitter und Metallatom- koordinaten	Koordina- tionszahl der Metalloid- atome	Typenbezeichnung und mögliche Koordinaten der Metalloidatome	Existenz- bedingung $r >$
12	12 a Flächenz. kub. $000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2},$ $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	6	12 a, 6 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0,$ $00\frac{1}{2}$	0,41
		4	12 a, 4 $\pm\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \pm\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4},$ $\pm\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \pm\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4},$	0,23
	12 b Hex. dicht. Pack. $000, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$	6	12 b, 6 $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{3}{4}$	0,41
		4	12 b, 4 $00\frac{2}{3}, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{7}{8}, 00\frac{5}{8},$ $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{8}$	0,23
8	8 a Raumz. kub. $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	4	8 a, 4 $\pm 0\frac{1}{2}\frac{1}{4}, \pm\frac{1}{2}0\frac{1}{4},$ $\pm\frac{1}{2}\frac{1}{4}0, \pm 0\frac{1}{4}\frac{1}{2},$ $\pm\frac{1}{4}0\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{4}\frac{1}{2}0$	0,29
	8 b Einf. hex., $\frac{c}{a}=1$ $000$	6	8 b, 6 $\pm\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$	0,53

In die von G. HÄGG aufgestellten gesetzmäßigen Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Kristallbau der Karbide reihen sich die von M. v. STACKELBERG (125) beschriebenen Dikarbide der seltenen Erdmetalle und der Erdalkalimetalle ganz ausgezeichnet

ein. Die Karbide der seltenen Erdmetalle, beispielsweise des Lanthans oder des Neodyms sind isomorph mit den Karbiden des Kalziums, Strontiums, Bariums und weisen ebenfalls eine chemische Zusammensetzung von der Formel  $MC_2$  auf. M. v. STACKELBERG weist darauf hin, daß diese Karbide nicht nur die Gültigkeit des kristallchemischen Gesetzes der Abhängigkeit des Kristallbaues von Mengenverhältnis, Größenverhältnis und Polarisationsseigenschaften der Bausteine darzutun scheinen, sondern offenbar auch zu dem Schlusse führen, daß die chemische Zusammensetzung einer Verbindung selbst wieder von dem Kristallbaue abhängig ist, derart, daß sich die verschiedenen Atomarten gerade in einem solchen Mengenverhältnis zu einem Kristallgebäude vereinigen, welches die günstigsten Bedingungen für räumliche Wechselwirkung bietet. Daß die Elemente der seltenen Erden Karbide der Formel  $MC_2$ , ebenso wie das Kalziumkarbid, bilden, ist nach ihm eine Folge der günstigen Bindungsverhältnisse im Kalziumkarbidgitter.

Man darf zusammenfassend wohl den Schluß ziehen, daß die neuen Anschauungen auf dem Gebiete der Kristallchemie auch auf dem Gebiete der metallischen Phasen zu wesentlichen Fortschritten der Erkenntnis geführt haben, ebenso wie die Forschungen auf dem Gebiete der Metallegierungen in den letzten Jahren reiche Anregung für eine weitere Entwicklung der Kristallchemie bieten.

Die soeben erschienenen wichtigen ersten Untersuchungen von E. ZINTL und Mitarbeitern (184, 185) über das experimentell bisher schwierig zugängliche Feld der Alkalimetallegierungen eröffnen wiederum ein neues schönes Arbeitsgebiet der kristallchemischen Forschung.

## Literaturverzeichnis

Das Verzeichnis macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit; es sollen nur einige der wichtigsten Arbeiten, hauptsächlich aus dem Zeitraum 1928—1930, zusammengestellt werden, auf die in der Besprechung Bezug genommen ist oder die mit besprochenen Arbeiten in nahem Zusammenhange stehen.

1. C. AGTE, H. ALTERTHUM, K. BECKER, G. HEYNE u. K. MOERS, Physikalische und chemische Eigenschaften des Rheniums. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1931, Bd. 196, S. 129.
2. N. A. ALSTON u. J. WEST, The Structure of Topaz  $[Al(F, OH)_2SiO_4]$ . Zeitschr. f. Krist. 1928, Bd. 69, S. 149.
3. A. v. ANTROPOFF, Die Haupttypen der chemischen Verbindungen erster Ordnung, erläutert an den Carbiden. Zeitschr. f. Elektrochemie 1929, Bd. 34, S. 533.
4. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Molekuulmodellen voor Verbindingen van het Type  $XY_4$ . Physica 1927, Bd. 7, S. 354.



5. A. E. VAN ARKEL, Über die Polarisation der Ionen in Kristallgittern. Zeitschr. f. Physik 1928, Bd. 50, S. 648.
6. — u. J. H. DE BOER, Die elektrostatische Deutung der Komplexbildung. Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas 1928, Bd. 47, S. 594.
7. — —, Chemische Binding als Electrostatisch Verschijnsel. Amsterdam 1930.
8. H. ÅSTRAND u. A. WESTGREN, Röntgenanalyse der Silber-Cadmiumlegierungen. Zeitschr. f. anorg. Chemie 1928, Bd. 175, S. 90.
9. J. D. BERNAL, Probleme des metallischen Zustandes. Metallwirtschaft 1930, Bd. 9, S. 983.
10. —, The Problem of the Metallic State. Transactions of the Faraday Society 1929, Bd. 25, (6), S. 367.
11. G. BORELIUS, C. H. JOHANSSON u. J. O. LINDE, Die Gitterstrukturumwandlungen in metallischen Mischkristallen. Annalen der Physik 1928, IV. Folge, Bd. 86, S. 291.
12. H. BRÄKKEN, Die Kristallstruktur der Trijodide von Arsen, Antimon und Wismut. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 74, S. 67.
13. — u. L. HARANG, Die kubische Hochtemperaturstruktur einiger Perchlorate. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 75, S. 538.
14. W. L. BRAGG, The Structure of Silicates. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 74, S. 237.
15. — u. W. H. ZACHARIASEN, The Crystalline Structure of Phenacite,  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ , and Willemite,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ . Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 72, S. 518.
16. E. BRANDENBERGER, Die Kristallstruktur von Koppit. Zeitschr. f. Krist. 1931, Bd. 76, S. 322.
17. E. K. BROCH, Untersuchungen über Kristallstrukturen des Wolframittypus und des Scheelittypus. Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo. Math.-Naturv. Kl. 1929, Nr. 8.
18. E. BROCH, Die Kristallstruktur von Kaliumperrenhat. Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 1929, Bd. 6, S. 22.
19. G. M. CARDOSO, Über die Raumgruppe des Stauroliths und seine gesetzmäßige Verwendung mit Cyanit. Ber. Math.-Phys. Kl. Sächs. Akad. d. Wiss. Leipzig 1928, Bd. 80, S. 165.
20. J. H. CLOUSE, On the Crystal Structure of Calcium Chromate. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 76, S. 285.
21. W. M. COHN u. S. TOLESDORF, Die Formen des Zirkondioxydes in Abhängigkeit von der Vorbehandlung. Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 1930, Bd. 8, S. 331.
22. U. DEHLINGER u. L. GRAF, Über Umwandlungen von festen Metallphasen. Zeitschr. f. Physik 1930, Bd. 64, S. 359.
23. F. EBERT, Die Kristallstruktur einiger Fluoride der VIII. Gruppe des periodischen Systems. Zeitschr. f. anorg. Chemie 1931, Bd. 196, S. 395.
24. R. EISENSCHITZ u. F. LONDON, Über das Verhältnis der von der Waals'schen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften. Zeitschr. f. Physik. 1930, Bd. 60, S. 49.
25. W. EKMÄN, Strukturanalogien der binären Legierungen von Übergangselementen mit Zn, Cd und Al. Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 1931, Bd. 12, S. 57.
26. K. FAJANS, Deformation von Ionen und Molekeln auf Grund refraktrometrischer Daten. Zeitschr. f. Elektrochemie 1929, Bd. 34, S. 502.
27. A. FERRARI u. A. BARONI, Sulla struttura cristallina del cloruro doppio di cadmio e cesio  $\text{CsCdCl}_3$ . (Considerazioni sulla struttura monometrica tipo A  $[\text{BX}_3]$ .) Rend. R. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sc. fis. mat. 1927, Bd. 6, Serie 6, S. 418.
28. — u. F. GIORGI, La struttura cristallina degli ioduri amidri dei metalli bivalenti. I ioduri di cobalto, di ferro e di manganese. Rend. R. Acc. Naz. Lincei Cl. Sc. fis. mat. 1929, Serie 6, fasc. 10, S. 522.

29. V. M. GOLDSCHMIDT, Über Atomabstände in Metallen. *Zeitschr. f. phys. Chem.* 1928, Bd. 133, S. 397.
30. —, Der Kristallbau und die Arten der chemischen Bindung. *Zeitschr. f. Elektrochemie* 1929, Bd. 34, S. 453.
31. —, Crystal Structure and Chemical Constitution. *Transactions of the Faraday Society* 1929, Bd. 25, (6), S. 253.
32. —, Kristallstruktur, Gitterkonstanten und Dichte des Rheniums. *Zeitschr. f. phys. Chem. (B)* 1929, Bd. 2, S. 244.
33. —, Krystal-Kemi. Svenska Fysikersamfundets Publikation Kosmos 1929, Bd. 7, S. 92.
34. —, Kristallechemie und Röntgenforschung. *Ergebnisse der technischen Röntgenkunde*, Leipzig 1931, Bd. II, S. 153.
35. H. B. VON GAERTNER, Die Kristallstrukturen von Loparit und Pyrochlor. *N. Jahrb. f. Min.* 1930, Beilage-Bd. 61, Abt. A, S. 1.
36. H. G. GRIMM, Allgemeines über die verschiedenen Bindungsarten. *Zeitschr. f. Elektrochemie* 1928, Bd. 34, S. 430.
37. G. HÄGG, Eigenschaften der Phasen von Übergangselementen in binären Systemen mit Bor, Kohlenstoff und Stickstoff. *Zeitschr. f. phys. Chem. (B)* 1929, Bd. 6, S. 221.
38. —, X-Ray Studies on the Binary Systems of Iron with Nitrogen, Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth. *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis* 1929, Ser. IV, Bd. 7, Nr. 1.
39. —, Röntgenuntersuchungen über Molybdän- und Wolframnitride. *Zeitschr. f. phys. Chem. (B)* 1930, Bd. 7, S. 339.
40. —, Röntgenuntersuchungen über die Nitride des Eisens. *Zeitschr. f. phys. Chem. (B)* 1930, Bd. 8, S. 455.
41. —, Gesetzmäßigkeiten im Kristallbau bei Hydriden, Boriden, Carbiden und Nitriden der Übergangselemente. *Zeitschr. f. phys. Chem. (B)* 1931, Bd. 12, S. 33.
42. A. F. HALLIMOND, Geochemistry. *Annal Report of the Chemical Society* 1930, Vol. 27, S. 283.
43. O. HASSEL, Über die Existenz einer streng strukturtheoretisch nicht erlaubten Isomorphie höher symmetrischer Kristalle von Hexammin-, Pentamminaquo- und Tetrammindiaquo-Komplexen. *Norsk geologisk Tidsskrift* 1927, Bd. IX, S. 33.
44. —, Weitere Beobachtungen über Isomorphie bei kubischen Kristallen von Hexammin- und Pentammin-Aquo-Komplexen. *Norsk Geologisk Tidsskrift* 1928, Bd. 10, S. 92.
45. — u. S. NILSSEN, Der Kristallbau des  $\text{BiF}_3$ . *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 1929, Bd. 181, S. 172.
46. W. HEITLER u. G. RUMER, Quantenchemie mehratomiger Moleküle. *Nachr. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen. Math.-Phys. Kl.* 1930, S. 277.
47. S. B. HENDRICKS, The Crystal Structures of the Mono-methyl Ammonium Halides. *Zeitschr. f. Krist.* 1928, Bd. 67, S. 106.
48. —, The Crystal Structure of Monoethyl Ammonium Bromide and Iodide. *Zeitschr. f. Krist.* 1928, Bd. 67, S. 119.
49. —, The Crystal Structure of Primary Amyl Ammonium Chloride. *Zeitschr. f. Krist.* 1930, Bd. 74, S. 29.
50. —, The Crystal Structure of the Tri-Ethyl Ammonium Halides. *Zeitschr. f. Krist.* 1928, Bd. 67, S. 472.
51. —, The Crystal Structure of the N-Mono-Propyl Ammonium Halides. *Zeitschr. f. Krist.* 1928, Bd. 67, S. 465.
52. — u. P. R. KOSTING, The Crystal Structure of  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$  and  $\text{FeB}$ . *Zeitschr. f. Krist.* 1930, Bd. 74, S. 511.

53. S. B. HENDRICKS, The Crystal Structure of Cementite. *Zeitschr. f. Krist.* 1930, Bd. 74, S. 543.
54. H. HENTSCHEL u. F. RINNE, Über die Kristallstruktur des Kobalti-Hexamminjodid. *Berichte d. Math.-Phys. Kl. der sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig* 1927.
55. K. HERRMANN u. W. ILGE, Röntgenographische Strukturermorschung der kubischen Modifikation der Perchlorate. *Zeitschr. f. Krist.* 1930, Bd. 75, S. 41.
56. G. v. HEVESY, Die elektrische Leitfähigkeit als Kriterium der Bindungsart. *Zeitschr. f. Elektrochemie* 1929, Bd. 34, S. 463.
57. W. HUME-ROTHERY, On the Crystal Structure of the Elements of the B-Subgroups. *Phil. Mag.* 1930, (7), Bd. 9, S. 65.
58. —, The Lattice Constants of the Elements. *Phil. Mag.* 1930, (7), Bd. 10, S. 217.
59. —, The Electronic Levels of the Elements, with special Reference to their Connection with the Sizes and Electronic States of Atoms in Metallic Crystals. *Phil. Mag.* 1931, (7), Bd. 11, S. 649.
60. F. HUND, Quantenmechanik und chemische Bindung. *Zeitschr. f. Elektrochemie* 1929, Bd. 34, S. 437.
61. W. W. JACKSON u. J. WEST, The Crystal Structure of Muscovite  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . *Zeitschr. f. Krist.* 1930, Bd. 76, S. 211.
62. F. M. JAEGER, On the Constitution and the Structure of Ultramarine. *Transactions of the Faraday Society* 1929, (6), Bd. 25, S. 320.
63. J. JAKOB, Ein Beitrag zur Theorie der festen Lösungen, der Mischkristallbildung und des Isomorphismus. *Zeitschr. f. Krist.* 1921, Bd. 56, S. 295.
64. —, Beiträge zur chemischen Konstitution der Glimmer, VIII. Mitteilung. Bisherige Resultate der Muscovitforschung. *Zeitschr. f. Krist.* 1929, Bd. 72, S. 327.
65. C. H. JOHANSSON u. J. O. LINDE, Kristallstruktur, elektrischer Widerstand, Thermokräfte, Wärmeleitfähigkeit, magnetische Suszeptibilität, Härte und Vergütungserscheinungen des Systems Au Pt in Verbindung mit dem Zustandsdiagramm. *Annalen der Physik* 1930, 5. Folge, Bd. 5, S. 762.
66. —, Kristallstruktur, elektrische Leitfähigkeit, Thermokräfte und Vergütungserscheinungen des Systems Ag Pt in Verbindung mit dem Zustandsdiagramm. *Annalen der Physik* 1930, 5. Folge, Bd. 6, S. 458.
67. W. KLEMM, Gitterenergie und Bindungszustand. *Zeitschr. f. phys. Chem. (B)* 1931, Bd. 12, S. 1.
68. F. LAVES, Die Bauzusammenhänge innerhalb der Kristallstrukturen, I. u. II. Teil. *Zeitschr. f. Krist.* 1930, Bd. 73, S. 202.
- 68a. J. C. McLENNAN u. W. G. PLUMMER, The Crystal Structure of Solid Methane. *Phil. Mag.* 1929, (7), Bd. 7, S. 761.
69. F. MACHATSCHKE, Zur Frage der Struktur und Konstitution der Feldspate (gleichzeitig vorläufige Mitteilungen über die Prinzipien des Baues der Silikate). *Centralbl. f. Min.* 1928, S. 97.
70. —, Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten verschiedener Fahlerze, Formel und Struktur derselben. *Zeitschr. f. Krist.* 1928, Bd. 68, S. 204.
71. —, Die Formeleinheit des Turmalins. *Zeitschr. f. Krist.* 1929, Bd. 70, S. 211.
72. —, Über die Formel des Risörites und Fergusonites. *Zeitschr. f. Krist.* 1929, Bd. 72, S. 291.
73. —, Die kristallochemischen Beziehungen zwischen Zoisit-Epidot und Orthit-Allanit. *Centralbl. f. Min.* 1930, Abt. A, S. 89 u. 154.
74. —, Berzeliit, ein Arsenat vom Formel- und Strukturtypus Granat ( $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Z}_3\text{O}_{12}$ ). *Zeitschr. f. Krist.* 1930, Bd. 73, S. 123.



75. F. MACHATSCHKEI, Atopit und Mauzeliit, zwei nichtmetamiktische Minerale vom Typus  $X_2Z_2(O, OH, F)_7$  (Pyrochlor). Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 73, S. 159.
76. —, Über Berzeliit. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 74, S. 230.
77. G. MENZER, Die Kristallstruktur der Granate. Zeitschr. f. Krist. 1928, Bd. 69, S. 301.
78. K. H. MEYER u. H. MARK, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig 1930.
79. ST. NÁRAY SZABÓ, The Structure of Staurolite. Zeitschr. f. Krist. 1929, Bd. 71, S. 103.
80. —, W. H. TAYLOR u. W. W. JACKSON, The Structure of Cyanite. Zeitschr. f. Krist. 1929, Bd. 71, S. 117.
81. ST. NÁRAY SZABÓ, Ein auf der Kristallstruktur beruhendes Silikatsystem. Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 1930, Bd. 9, S. 356.
82. A. NASINI u. G. NATTA, I Esame del Xeno, II Esame del Kripto. Rend. R. Accad. Lincei 1930, Serie 6, Vol. XI, fasc. 11, S. 1009, Vol. XII, fasc. 3—4, S. 141.
83. G. NATTA, Struttura cristallina del tricloloromercurato di cesio. Rend. R. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sc. fis. mat. 1927, Serie 6, Bd. 5, S. 1003.
84. —, La struttura cristallina dell' idrogena solforato e dell' idrogena selenato. Rend. R. Accad. Lincei, Cl. Sc. fis. mat. 1930, Serie 6, Vol. XI, fasc. 7, S. 688 u. 692, fasc. 8, S. 749.
85. —, Sugli idruri dei metalloidi I. La struttura cristallina dell' idrogeno solforato. Rend. R. Accad. Lincei, Cl. Sc. fis. mat. 1930, Serie 6, Vol. XI, fasc. 5, S. 493.
86. M. C. NEUBURGER, Präzisionsmessungen der Gitterkonstante von Niob. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1931, Bd. 197, S. 219.
87. P. NIGGLI, Zur Stereochemie der Kristallverbindungen. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1930, Bd. 7, S. 1823.
88. —, Stereochemie der Kristallverbindungen I. Einfache Verbindungen AB. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 74, S. 375.
89. —, Stereochemie der Kristallverbindungen II. Komplexe Verbindungen AB. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 75, S. 228.
90. —, Stereochemie der Kristallverbindungen III. Zwei Hauptgruppen anorganischer Kristallverbindungen. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 75, S. 507.
91. —, Stereochemie der Kristallverbindungen IV. Die Atomabstände in den Kristallen. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 76, S. 235.
92. —, Stereochemie der Kristallverbindungen V. Zur gitterenergetischen Begründung der Verteilung der Kristallverbindungen AB und BAB auf die verschiedenen Strukturtypen. Zeitschr. f. Krist. 1931, Bd. 77, S. 140.
93. I. OFTEDAL, Über einige Kristallstrukturen vom Typus  $NiAs$ . Zeitschr. f. phys. Chem. 1927, Bd. 128, S. 135.
94. —, Röntgenographische Untersuchungen von Manganarsenid, Eisentellurid, Nickelstannid und Platinstannid. Zeitschr. f. phys. Chem. 1928, Bd. 132, S. 208.
95. —, Über die Kristallstrukturen der Verbindungen  $RuS_2$ ,  $OsS_2$ ,  $MnTe_2$  und  $AuSb_2$ . Mit einem Anhang über die Gitterkonstante von Pyrit. Zeitschr. f. phys. Chem. 1928, Bd. 135, S. 291.
96. —, Röntgenographische Untersuchungen von  $SnS_2$ ,  $TiS_2$ ,  $TiSe_2$ ,  $TiTe_2$ . Zeitschr. f. phys. Chem. 1928, Bd. 134, S. 301.
97. —, Bemerkungen über Gitterdimensionen und Phasenbereich der magnetkiesartigen Stoffe  $Fe_xSb_y$ . Zeitschr. f. phys. Chem. 1929, Bd. 4, S. 67.
98. —, Über die Kristallstruktur von Tysonit und einigen künstlich dargestellten Lanthanidenfluoriden. Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 1929, Bd. 5, S. 272.
99. E. ÖHMANN, Röntgenographische Untersuchungen über das System Eisen-Mangan. Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 1930, Bd. 8, S. 81.

100. K. OSHIMA u. G. SACHS, Röntgenuntersuchungen an der Legierung AuCu. Zeitschr. f. Physik 1930, Bd. 63, S. 210.
101. L. PAULING, The Size of Ions and the Structure of Ionic Crystals. Journ. Am. Chem. Soc. 1927, Bd. 49, S. 765.
102. — u. G. STURDIVANT, The Crystal Structure of Brookite. Zeitschr. f. Krist. 1928, Bd. 68, S. 239.
103. L. PAULING, The Coordination Theory of the Structure of Ionic Crystals. Probleme der modernen Physik (SOMMERFELD-Festschrift), Leipzig 1928, S. 11.
104. —, The influence of Relative Sizes on the Properties of Ionic Compounds. Journ. Am. Chem. Soc. 1928, Bd. 80, S. 1036.
105. —, The Crystal Structure of the A-Modification of the Rare Earth Sesquioxides. Zeitschr. f. Krist. 1929, Bd. 69, S. 415.
106. —, On the Crystal Structures of the Chlorides of certain Bivalent Elements. Proc. National Academy of Sciences 1929, Bd. 15, S. 709.
107. —, The Crystal Structure of Pseudobrookite. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 73, S. 97.
108. —, The Structure of Sodalite and Helvite. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 74, S. 213.
109. — u. J. H. HOARD, The Crystal Structure of Cadmium Chloride. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 74, S. 546.
110. — u. M. D. SHAPPELL, The Crystal Structure of Bixbyite and the C-Modification of the Sesquioxides. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 75, S. 128.
111. L. PAULING, The Structure of the Micas and Related Minerals. Proc. National Academy of Science 1930, Bd. 16, S. 123.
112. —, The Structure of the Chlorites. Proc. National Academy of Science 1930, Bd. 16, S. 578.
113. —, Rotational Motion of Molecules in Crystals. Physical Review 1930, Bd. 36, S. 430.
114. —, The Nature of the Chemical Bond. Journ. Am. Chem. Soc. 1931, Bd. 53, S. 1367.
115. E. PERSSON u. E. ÖHMAN, A High-Temperature Modification of Manganese. Nature 1929, August 31.
116. —, Röntgenanalyse der Kupfer-Manganlegierungen. Zeitschr. f. phys. Chem. 1930, Bd. 9, S. 25.
117. CL. PETERS, Zur Kenntnis der Mischkristalle von  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{BaSeO}_4$  mit den Permanganaten einwertiger Elemente und des Ammoniums. Dissertation Würzburg 1930.
118. E. RABINOWITSCH u. E. THILO, Über die Grenze zwischen Ionen- und Atomverbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 1930, Bd. 6, S. 284.
119. F. I. G. RAWLINS, A Note on Coordination Numbers. Transactions of the Faraday Society 1929, (6) Bd. 25, S. 283.
120. O. RUFF u. F. EBERT, Beiträge zur Keramik hochfeuerfester Stoffe. I. Die Formen des Zirkondioxydes. Zeitschr. f. anorg. Chemie 1929, Bd. 180, S. 19.
121. G. SACHS u. J. WEERTS, Die Gitterkonstanten der Gold-Silber-Legierungen. Zeitschr. f. Physik 1930, Bd. 60, S. 481.
122. —, Atomordnung und Eigenschaften (Untersuchungen an der Legierung  $\text{AuCu}_3$ ). Zeitschr. f. Phys. 1931, Bd. 67, S. 507.
123. H. SEIFFERT, Über kristallochemische Verwandtschaft in der Perchlorat-Borfluorid-Reihe. Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie. 1929, Bd. 14, S. 279.
124. N. V. SIDGWICK, Koordinative Bindung und Elektronentheorie der Valenz. Zeitschr. f. Elektrochemie 1929, Bd. 34, S. 445.
125. M. v. STACKELBERG, Untersuchungen über Carbide. I. Die Kristallstruktur der Carbide  $\text{MeC}_2$ . Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 1930, Bd. 9, S. 437.

126. O. STELLING, Röntgenabsorptionsspektren und chemische Bindung. Zeitschr. f. Elektrochemie 1929, Bd. 34, S. 520.
127. O. STELLING, Röntgenspektroskopische Untersuchungen einiger fester Chlorosalze. Zeitschr. f. phys. Chem., A., Bd. 7, 210.
128. J. H. STURDIVANT, The Crystal Structure of Columbite. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 75, S. 88.
129. N. W. TAYLOR, Die Kristallstrukturen der Verbindungen  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{SiO}_4$  und  $\text{NiTiO}_3$ . Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 1930, Bd. 9, S. 241.
130. W. H. TAYLOR u. J. WEST, The Structure of Norbergite. Zeitschr. f. Krist. 1929, Bd. 70, S. 461.
131. W. H. TAYLOR, The Structure of Andalusite  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . Zeitschr. f. Krist. 1929, Bd. 71, S. 205.
132. — u. ST. NÁRAY-SZABÓ, The Structure of Apophyllite. Zeitschr. f. Krist. 1931, Bd. 77, S. 146.
133. W. H. TAYLOR, The Structure of Analcite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 74, S. 1.
134. L. THOMASSEN, Über Darstellung und Kristallstrukturen des Mono- und Diantimonides von Palladium. Zeitschr. f. phys. Chem. 1928, Bd. 135, S. 383.
135. —, Über Kristallstrukturen einiger binärer Verbindungen der Platinmetalle. Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 1929, Bd. 2, S. 349.
136. —, Über Kristallstrukturen einiger binärer Verbindungen der Platinmetalle II. Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 1929, Bd. 4, S. 277.
137. G. TRÖMEL, Über Silikate vom Typus des Nephelins und Anorthits, ein Beitrag zur Kristallchemie der Alumosilikate. Berlin 1930.
138. L. VEGARD, Die Struktur von festem  $\text{N}_2\text{O}_4$  bei der Temperatur von flüssiger Luft. Zeitschr. f. Physik 1931, Bd. 68, S. 183.
139. —, Die Struktur von festem  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{Se}$  bei der Temperatur von flüssiger Luft. Zeitschr. f. Krist. 1931, Bd. 77, S. 23.
140. G. WAGNER, Die röntgenographische Untersuchung des Mischkristallsystems  $\text{BaSO}_4 + \text{KMnO}_4$ . Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 1929, Bd. 2, S. 27.
141. B. E. WARREN, The Structure of Tremolite,  $\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{SiO}_3)_8$ . Zeitschr. f. Krist. 1929, Bd. 72, S. 42.
142. —, The Crystal Structure and Chemical Composition of the Monoclinic Amphiboles. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 72, S. 493.
143. —, The Structure of Melilite,  $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{MgAl})_3(\text{SiAl})_2\text{O}_7$ . Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 74, S. 131.
144. — u. D. J. MODELL, The Structure of Enstatite,  $\text{MgSiO}_3$ . Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 75, S. 1.
145. K. B. WARREN u. D. J. MODELL, The Structure of Anthophyllite,  $\text{H}_2\text{Mg}_7(\text{SiO}_3)_8$ . Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 75, S. 161.
146. B. E. WARREN u. W. L. BRAGG, The Structure of Chrysolite,  $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$ . Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 76, S. 201.
147. J. WEST, A Quantitative X-ray Analysis of the Structure of Potassium Dihydrogen Phosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 74, S. 306.
148. A. WESTGREN, G. HÄGG u. S. ERIKSSON, Röntgenanalyse der Systeme Kupfer-Antimon und Silber-Antimon. Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 1929, Bd. 4, S. 453.
149. A. WESTGREN u. A. ALMIN, Über die Raumerfüllung der Atome in den Legierungen. Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 1929, Bd. 5, S. 14.
150. A. F. WESTGREN u. P. PHRAGMÉN, X-Ray Studies on Alloys. Transactions of the Faraday Society (6) 1929, Bd. 25, S. 379.



151. A. WESTGREN, Samband mellan kristalbyggnad och atomegenskaper hos övergångselementets metalliska föreningar. Svensk kemisk tidskrift 1930, Bd. XLII, S. 193.
152. —, Zur Kenntnis der Legierungen von Übergangselementen. Metall-Wirtschaft 1930, Bd. 9, S. 919.
153. — u. W. EKMAN, Structure Analogies of Intermetallic Phases. Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi 1930, Bd. 10 B, S. 1.
154. F. WEVER u. P. RÜTTEN, Zur Kenntnis der Mischkristalle  $\gamma$ -Eisen-Kohlenstoff. Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung, Düsseldorf 1924, Nr. 42.
155. F. WEVER u. P. GIANI, Beiträge zur Kenntnis des Systems Eisen-Silizium. Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung, Düsseldorf 1925, Nr. 54.
156. F. WEVER, Über eine Beziehung zwischen dem Einfluß der Elemente auf den Polymorphismus des Eisens und ihrer Stellung im periodischen System. Naturwissenschaften 1929, Bd. 17, S. 304.
157. — u. A. MÜLLER, Über die Zweistoffsysteme Eisen-Bor und Eisen-Beryllium mit einem Beitrag zur Kenntnis des Zweistoffsystems Eisen-Aluminium. Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung, Düsseldorf 1929, Nr. 129.
158. — u. U. HASHIMOTO, Über das Zweistoffsystem Kobalt-Chrom mit einem Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften von Kobalt-Chrom-Legierungen, und einem Anhang über den Einfluß einiger Elemente auf die Eigenschaften der Kobalt-Chrom-Legierungen. Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung, Düsseldorf 1929, Nr. 137.
159. — u. N. ENGEL, Über den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Temperatur der Umwandlungen, das Gefüge und den Feinbau der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung, Düsseldorf 1930, Nr. 150.
160. — u. W. JELLINGHAUS, Zur Kenntnis der Zweistoffsysteme Eisen-Vanadium. Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung, Düsseldorf 1930, Nr. 164.
161. — H. LANGE, Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften bei den Kobalt-Chrom-Mischkristallen. Mitt. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Eisenforschung, Düsseldorf 1930, Nr. 167.
162. R. WIERL, Elektronenbeugung und Molekülbau. Annalen der Physik 1931, Bd. 8, S. 521.
163. N. WOOSTER, The Structure of Chromium Trichloride  $\text{CrCl}_3$ . Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 74, S. 363.
164. P. WULFF u. H. K. CAMERON, Dichte und Lichtbrechung kristallisierter Ammonium-halogenide. XVII. Mitteilung der refraktrometrischen Untersuchungen von K. FAJANS und Mitarbeitern. Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 1930, Bd. 10, S. 346.
165. R. W. G. WYCKOFF u. T. P. McCUTCHEON, The Crystal Structure of Hexamine-Cobalti-Jodide  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$ . Am. Journ. of Science 1927, Bd. 13, S. 223.
166. R. W. G. WYCKOFF u. R. B. COREY, The Crystal Structure of Dimethyl Diethyl Ammonium Chlorostannate. Am. Journ. of Science 1929, Bd. 18, S. 138.
167. R. W. G. WYCKOFF, The Crystal Structure of Monoethyl Ammonium Chlorostannate.  $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_6$ . Zeitschr. f. Krist. 1928, Bd. 68, S. 231.
168. — u. R. B. COREY, The Crystal Structure of Trimethyl Ethyl Ammonium Chlorostannate. Am. Journ. of Science 1929, Bd. 17, S. 239.
169. —, The Crystal Structure of Tetramethyl, Trimethyl and Triethyl Methyl Ammonium Chlorostannates. Am. Journ. of Science 1929, Bd. 18, S. 437.
170. R. W. G. WYCKOFF, Xray Diffraction Data from Several Monoalkyl Substituted Ammonium Jodides. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 74, S. 25.
171. K. YARDLEY, The Structure of Baddeleyite and of Prepared Zirconia. Mineralogical Magazine 1928, Bd. 21, S. 169.

172. W. ZACHARIASEN, Die Kristallstruktur der A-Modifikation von den Sesquioxiden der seltenen Erdmetalle ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ). Zeitschr. f. phys. Chem. 1926, Bd. 123, S. 134.
173. —, Über die Kristallstrukturen von  $\text{MoSi}_2$  und  $\text{WSi}_2$ . Zeitschr. f. phys. Chem. 1927, Bd. 128, S. 39.
174. W. H. ZACHARIASEN, Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxiden und Verbindungen  $\text{ABO}_3$ . Skrifter utgit av det Norske Videnskapsakademi i Oslo. I. Math. Naturv. Kl. 1928, Nr. 4.
175. W. ZACHARIASEN, Bemerkungen zu der Arbeit von L. PAULING: The Crystal Structure of the A-Modification of the Rare Earth Sesquioxides. Zeitschr. f. Krist. 1929, Bd. 70, S. 187.
176. W. H. ZACHARIASEN, The Crystal Structure of Sodium Chlorate. Zeitschr. f. Krist. 1929, Bd. 71, S. 517.
177. —, The Crystal Structure of Potassium Chlorate. Zeitschr. f. Krist. 1929, Bd. 71, S. 501.
178. —, The Structure of Thortveitite. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 73, S. 1.
179. —, The Crystal Structure of Titanite. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 73, S. 7.
180. —, The Crystal Structure of Sodium Perchlorate,  $\text{NaClO}_4$ . Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 73, S. 141.
181. —, The Crystal Structure of Benitoite. Zeitschr. f. Krist. 1930, Bd. 74, S. 139.
182. —, The Crystalline Structure of Hambergite. Zeitschr. f. Krist. 1931, Bd. 76, S. 289.
183. —, Note on the Structure of Groups in Crystals, Physical Review 1931, Bd. 37, Nr. 6, S. 775.
184. E. ZINTL, J. GOUBEAU u. W. DULLENKOPF, Salzartige Verbindungen und intermetallische Phasen des Natriums in flüssigem Ammoniak (1. Mitteilungen über Metalle und Legierungen). Zeitschr. f. phys. Chem. (A) 1931, Bd. 154, S. 1.
185. E. ZINTL u. A. HARDER, Polyplumbide, Polystannide und ihr Übergang in Metallphasen (2. Mitteilung über Metalle und Legierungen). Zeitschr. f. phys. Chem. (A) 1931, Bd. 154, S. 47.

# Kristallographische Klassifikationsverfahren nach projektiven und gruppentheoretischen Methoden

Von

**Ernst Sommerfeldt,**

Königsberg i. Pr.

Mit 7 Abbildungen im Text

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung: Grundbegriffe und regelmäßige Körper . . . . .	149
Abschnitt 1: Symmetrie und Kombinatorik . . . . .	149
1. Gleichwertigkeit und Flächenorte . . . . .	149
2. Exakte Definition des Kontinuums . . . . .	150
3. Mehrdeutigkeit und Symmetrie der regelmäßigen Körper . . . . .	151
4. Die generelle Benennung der Schraubungssysteme . . . . .	151
5. Symmetriestufe und Gruppeneins (einfache und gestaffelte) . . . . .	152
6. Umkehrbarkeit des aufbauenden und absteigenden Weges . . . . .	153
7. Permutationsgruppen für 3—4 Dinge (Kombinatorik) . . . . .	153
8. Graßmann's Schema der 48 fachen Symmetrie als Wirkung von Kräften. Schema 1 . . . . .	154
9. Kubische Triäquivalenz und 48 fache Einzelsymbole. Schema 2 . . . . .	156
10. Komplanare Triäquivalenz . . . . .	156
11. Dreifach überdeckte Ebene für triäquivalente Netze . . . . .	157
12. Der Neunzonenkörper kombinatorisch behandelt als (1, 1, 0)-Gebilde . . . . .	157
Abschnitt 2: Reziprozität . . . . .	159
13. Unterscheidung zwischen reziproken und sonstigen Verallgemeinerungen der regelmäßigen Körper . . . . .	159
14. Sphärische Kantenfigur: Genereller Typus als (1, 1, 0)-Gebilde . . . . .	159
15. Der Neunzonenkörper als polarreziproke Gruppe. . . . .	160
16. Dominierungsverhältnis . . . . .	161
17. Halbre regelmäßige Körper . . . . .	161
18. Allgemeines über Kantenfiguren . . . . .	162
19. Neue Verwandtschaft für die Fundamentalbereiche . . . . .	163
20. Ausfüllung des Gitters durch dekreszenzähnliche Überdeckungsschritte . . . . .	165
21. Andeutung für Experimentalarbeiten . . . . .	166



	Seite
Abschnitt 3: Rangordnung und Komplikation der Flächen . . . . .	167
22. Heptaparalleloeder und Wachstumsstabilität . . . . .	167
23. Vic. Goldschmidt's Normalreihen . . . . .	168
24. Kettenbruchmethode und Konsekutionsschritte . . . . .	168
25. Ternäre Kettenbrüche zur Bewertung innerhalb der Normalreihen . . . . .	170
26. Reihenfolge und Rangordnung im Verhältnis zum Raumgitter . . . . .	172
27. Unterteilung der triklinen Raumgitter . . . . .	173
Abschnitt 4: Projektionen . . . . .	174
28. Allgemeines und Verhalten im Unendlichen . . . . .	174
29. Linearprojektion und Verwandtschaft zur gnomonischen . . . . .	174
30. Dreieckspolaren . . . . .	176
31. Kreisteilung und Einzelsymbole . . . . .	177
32. Den Einzelwerten eines Doppelverhältnisses entsprechende Gruppe . . . . .	178
33. Travis'scher Transporteur für Doppelverhältnisse . . . . .	179
34. Allgemeinste homogene Koordinaten . . . . .	180
35. Baryzentrische Koordinaten als Spezialfall der homogenen . . . . .	181
36. Bündel und Gitter bei homogener Schreibweise . . . . .	182
37. Vektoranalysis in der Linearprojektion und im Bündel . . . . .	182
38. Zonale Deduktionen und Gleichungen der analytischen Geometrie . . . . .	184
39. Gauß'sche Ebene und binäre Vektoren . . . . .	186
40. Binäre Substitutionen auf der Kugel und Automorphieen . . . . .	187
41. Helikoidale Unterteilungen der Substitutionen . . . . .	188
42. Anwendung auf die Oktaedergruppe. Hinweis auf die Einzelsymbole . . . . .	188
43. Fedorow's zonale Perioden . . . . .	189
Abschnitt 5: Volumenverhältnisse . . . . .	190
44. Sphärische Schwerpunktkordinaten und Ecksinus . . . . .	190
45. Rationale Ecksinusformel von Gauß . . . . .	191
46. Kristallvolumen als Prisma . . . . .	194
47. Kristallvolumen als Ellipsoid (Satz von Sella) . . . . .	194
48. Lückenlose Raumauffüllung . . . . .	195
49. Glatte Raumauffüllung . . . . .	196
50. Dekreszenzen und glatte Flächen . . . . .	196
51. Gruppentheoretisches über Apposition und symmorphie Gruppen . . . . .	197
52. Oktanten und Hauptkörper der Translationsgruppen . . . . .	198
Abschnitt 6: Naturwissenschaftliche Grundlagen und Anwendungen des Diskontinuums. A. Grundlagen . . . . .	199
53. Reduzierte Gitter und Hypothese von Curie . . . . .	199
54. Unterscheidung von perfekt und rhythmisch (z. B. hindernisartig) besetzten Gittern . . . . .	200
55. Achsenkreuz und Symmetriegerüst . . . . .	200
56. Absolute gegenüber abhängigen Eigenschaften im Gitter . . . . .	201
57. Axiome für die Einteilung der nichtsymmorphen Gruppen . . . . .	202
58. Absoluter Enantiomorphismus und Aggregat von 4 Punktgittern . . . . .	204
59. Abhängiger Enantiomorphismus und Aggregat von 2 Punktgittern. B. Anwendungen und Ausblicke . . . . .	204
60. Mimesie und Zwillingsbildung . . . . .	206
61. Reziproke Gitter in Röntgenographie und Wachstumsfragen angewandt . . . . .	208
62. Rolle des Parallelenaxioms . . . . .	208
Literaturverzeichnis nach Stichworten . . . . .	209
Zusammenfassung . . . . .	211

## Einleitung: Grundbegriffe und regelmäßige Körper

Bei der geometrischen Untersuchung der Kristallpolyeder erscheinen die „inneren“ Eigenschaften wie „Abstand“, „Ähnlichkeit“, „Metrik“ u. dgl. weniger wichtig als die Winkelverhältnisse, gruppenartigen Verbindungsweisen, Projektionsmethoden und Dualitätsprinzipie. Diese am kürzesten als geometrische Verwandtschaften bezeichnbaren Methoden der neueren Geometrie bilden das einigende Band, welches sich durch die weitverstreute Literatur sehlingen läßt. Hierbei soll im folgenden das kristallographische Kontinuum schon seinen Grundbegriffen nach in Analogie mit dem Diskontinuum gebracht und so für dieses gleichsam vorbereitet werden.

Der projektive Standpunkt ermöglicht es, alle auf dem Kongruenzbegriff basierenden Sätze der gewöhnlichen Geometrie, als Zusätze zu den analogen Theoremen der projektiven Geometrie zu betrachten. Welche Bedeutung ein derart verallgemeinerter Gesichtspunkt für die Kristallographie besitzen kann, geht schon daraus hervor, daß die Symmetriellehre ihre Einteilungsprinzipien von den Kongruenzübertragungen hernimmt, deren die schon PLATO bekannten regelmäßigen Raumgebilde fähig sind, und daß eine annähernde Kongruenz zur Pseudosymmetrie resp. Mimesie führt.

Über das triklone System sagt nun die Symmetriellehre allein nichts aus; aber gerade da, wo die Symmetrie sich „vereinzelt“, führt die projektive Denkweise weiter, indem sie wenigstens von einer „affin deformierten Symmetrie“ noch zu reden gestattet.

## Abschnitt 1: Symmetrie und Kombinatorik

### 1. Gleichwertigkeit und Flächenorte

Die Bezeichnung „Kontinuum“ ist auf die Gruppe  $G_0$  der um einen gemeinsamen Punkt (Nullpunkt) erfolgenden Drehungen zugespitzt; die Bezeichnung „Diskontinuum“ auf die umfassendere Gruppe  $G_0, \tau, \tau^2$ , in welcher Parallelverschiebungen zu den Drehungen adjungiert werden. In beiden Fällen gilt eine engere oder „erweiterte“ Problemstellung, je nachdem man die Drehungen ohne Umlegung der Winkel (= Gruppen 1. Art) ausführt, oder aber auch Umlegungen benötigt, wodurch die Gruppen 2. Art hinzukommen.

Dies läßt sich stets bezeichnen durch  $\pm$  in Verbindung mit dem Symbol der Gruppe 1. Art, die umgelegt werden soll. Da aber die Umlegung noch als diametral (d. h. als Inversion) oder in bezug auf bestimmte Spiegelungsebenen unterscheidbar ist, so kommt man auf die Symbole  $1, i; 1, d$  u. dgl., die hier gleichsam als Detaillierungen des Zeichens  $\pm$  erscheinen.

Näheres über diese von RINNE getroffene Buchstabenwahl vgl. in der Notiz des Verf.: Schema der 230 Raumgruppen. (Fortschr. d. Min. 1931, Bd. 15, S. 35.)

Werden punktförmige Objekte benutzt, so soll es dennoch vorbehalten bleiben, sie als unendlich kleine Flächenelemente aufzufassen.

Solche „Flächenorte“ (hkl) als Tangentialelemente der Konstruktionskugel im Kontinuum sollen — wie üblich — auch Flächenpole heißen.

Die Frage: auf wieviele Arten gleichwertige <sup>1)</sup> Richtungen durch einen Anfangspunkt O gelegt werden können, führt schon im Kontinuum zu der weiteren Frage: „auf wie viele Arten können Punktreihen durch O gemäß den Symmetrieforderungen gelegt werden“? Dem Gesetz der rationalen Indizes liegt letztere Frage, die auch der projektiven Ausdrucksweise entgegenkommt, näher als die andere. Hierbei gilt das Gitter nur als ein vervollständigtes Achsenkreuz, dessen ganzzahlige Skalen das Rationalitätsgesetz anschaulich machen.

## 2. Exakte Definition des Kontinuums

Entsprechend dem so eingeschränkten Gebrauch der Gitter genügt schon die zweiparametrische Gleichung einer Ebene:

$$x \cos n\alpha + y \cos n\beta + z \cos n\gamma = 0 \dots 1).$$

Wird die Flächennormale „n“ etwa einer „Wachstumskraft“ proportional gesetzt, so würde durch die erweiterte Gleichung:

$$x \cos n\alpha + y \cos n\beta + z \cos n\gamma = N \dots 2)$$

ein „normierter“ Vektor eingeführt, wodurch man schon zu metrischen Größen gelangt, an Stelle der zwei unabhängigen <sup>2)</sup> Winkel der Gleichung 1.

Indem man auf die Normierung eines Abstandes verzichtet, kann man Gleichung 1) dazu benutzen ein Kontinuum, in welchem jeder beliebige Punkt Mittelpunkt des Ganzen ist, zu

<sup>1)</sup> Oft wird als „gleichwertig“ definiert „was durch die Operationen der gegebenen Gruppe auseinander hervorgeht“. Jedoch hat das Wort „Gruppe“ nur dann einen klaren Sinn, wenn schon vorher gesagt wurde, was gleichwertig bedeutet. In dieser Abhandlung ist stets das durch die regelmäßigen Körper der Geometrie gegebene Gruppengebilde gemeint. Diese Körper besitzen lauter unter sich gleichbeschaffene Kanten resp. Flächen resp. Ecken; daher ist die Gleichwertigkeit festgelegt. Andere Autoren verknüpfen Gleichwertigkeit mit Homogenität (BARLOW, Zeitschr. f. Krist. Bd. 23, S. 189).

<sup>2)</sup> Die Abhängigkeit des dritten wird im rechtwinkligen Achsenkreuz durch die Gleichung vermittelt

$$\cos^2 n\alpha + \cos^2 n\beta + \cos^2 n\gamma = 1 \dots 3).$$

Für niedrigere Symmetrie kommen „Zusatzglieder“, durch welche man sich der projektiven Maßbestimmung nähert, hinzu zu Gleichung 3) sowie auch zu 1)—2).



definieren. Denn man darf einen jeden Punkt  $a, b, c$  als Mittelpunkt einer Flächenmenge auffassen, welche mittels der durch Erweiterung von 1) hervorgehenden Gleichung

$$(x-a) \cos n\alpha + (y-b) \cos n\beta + (z-c) \cos n\gamma = 0 \dots 1^a)$$

definiert wird <sup>1)</sup>.

### 3. Mehrdeutigkeit und Symmetrie der regelmäßigen Körper

Symmetrie ist engstens verbunden mit der für jedes der Grundgebilde 1, 2, 3, 4, 6,  $t$  bestehenden Mehrdeutigkeit. Dies entspricht schon der Definition: nur solche Körper, die man auf mehr als eine Weise sich selbst kongruent setzen darf, gelten als *symmetrischhaltig*. Auch das Verfahren, Grundfiguren durch Fazettieren u. dgl. zu „verallgemeinern“, entspringt ihrer Mehrdeutigkeit. Am einfachsten wird hierbei mit Dreideutigkeit begonnen, d. h. mit Regelmäßigkeit nach Punkt, Achse und Ebene. Will man von vornherein nur von den körperlichen Effekten reden, so hat man 1. *zentrische* resp. *parallelflächige*, 2. *azentrisch-gewendete*, 3. *azentrisch-ungewendete Körper*.

(Beispiel zu 1.: Allgemeinstes Tetraeder mit Gegentetraeder; zu 2.: jedes einzelne Tetraeder resp. allgemeinstes Vierflach; zu 3.: reguläres Tetraeder.)

Innerhalb dieser drei Hauptserien empfiehlt sich aber sogleich eine Teilung in je zwei Unterserien. Die Zahl 32 ergibt sich der Dreiteilung nach aus 11 „Operanden“ als  $32 = 3 \cdot 11 - 1$ ; die Zweiteilung der drei Serien vermindert entsprechend den Operanden von 11 auf 6, so daß  $32 = 2 \cdot 3 \cdot 6 - 4$  jetzt maßgebend wäre. Häufig teilt man auch nach  $32 = 5 \cdot 6 + 2$  ein, wobei gewisse minderwichtige Gruppen als nur „stellungsverschieden“ voneinander aufgefaßt werden.

Die Elfzahl bedeutet, daß Zweischaligkeit den regelmäßigen Körpern je nach Wunsch beigelegt oder „weggedacht“ werden kann. Die Sechszahl der Operanden („Rhythmen“) setzt voraus, daß die Klappachsen, durch welche jene Zweischaligkeit entsteht, als besonderer „Operator“ gelten.

### 4. Die generelle Benennung der Schraubungssysteme

Jedes Paar enantiomorpher Kristallformen läßt sich einer triperiodischen Vervielfältigung unterwerfen: in diesem Sinn entsprechen den 11 azentrischen Gruppenarten des Kontinuums auch 11 Paare von Speziesarten des Diskontinuums. Aber auch der Satz, daß in

<sup>1)</sup> Den exakten Beweis hat GRUNERT erbracht (vgl. Archiv f. Math. u. Phys. Bd. 34, S. 1860).

niedrig-symmetrischen Gruppen nicht schon die einzelne einfache Form, sondern nur eine Kombination mehrerer zur Sichtbarmachung des Enantiomorphismus brauchbar ist, hat sein Analogon im Diskontinuum:

*Die Namengebung für die triperiodischen „Mikropolyeder“ bevorzugt das „Symmetriegerüst“ und ist insofern „generell“ und nicht speziesartig<sup>1)</sup>. Bei 3, 4, 6 zähligen Symmetrieachsen wird deren Enantiomorphismus schon durch den einzelnen n-Punkter visuell; bei zweizähligen sind mehrere hierfür nötig, also eine Kombination mehrerer Gitterspezies, die als Gitteraggregat der Einzelspezies gegenübergestellt werden mag. Das Symmetriegerüst aber bedeutet die Randwerte der Fundamentalbereiche, auf denen gerade die mehrdeutigen Flächenorte liegen. Nur wenn die Gitterpunkte derart körpermäßig umgedeutet werden, daß ihnen Eigen-Asymmetrie im voraus beigelegt wird, läßt sich das triklone einzelne Gitterexemplar einem enantiomorphen Kristall analog setzen.*

### 5. Symmetriestufe und Gruppeneins (einfache und gestaffelte)

Die Fünffzahl der Symmetriestufen läßt sich mit der Stufenfolge

$1 \rightarrow s$

$\swarrow \searrow$

$i \quad d = s \cdot i$

für die Gruppeneins in sehr einfache Beziehung setzen:

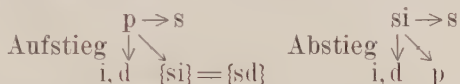
Die einfache Ausgangsfläche „1“ kann entweder nach  $1 \rightarrow i$ , oder  $1 \rightarrow s$  oder  $1 \rightarrow d$  zur „zweifach gestaffelten Gruppeneins“ erhöht werden, wodurch man sich von der Tetartoedrie (pedialen Stufe) zu den drei Hemiedrien 1. parallellflächig resp. zentrisch, 2. trapezoedrisch, 3. domatisch erhebt. Außerdem wird aber die „vierfach gestaffelte Gruppeneins“, durch die volle Pfeilmatrix repräsentiert. Indem man die erste Gruppeneins mit allen drei „Nebengruppeneins“  $s, i, d$  zugleich vereinigt, wird ein monoklinholoedrisches Prisma gebildet. In anderem Sinne kann die Gruppeneins durch die Grundfiguren der Achsenkreuze 1, 2, 3, 4, 6,  $t$  ersetzt werden resp. durch die Zyklen der zugehörigen Kristallsysteme, und man erhält 5 Symmetriestufen (minimalsymmetrisch bis vollflächig) für jedes einzelne Achsenkreuz. Da der Begriff „zyklisch“ für die Fälle des vier- und sechsfachen Zyklus doppeldeutig ist, so ergeben sich noch vier unwesentliche Gruppen außerhalb des Hauptschemas stehend.

<sup>1)</sup> Dies läßt sich mit dem im nächsten Abschnitt zu behandelnden Begriff der Gruppeneins verbinden: Schon dadurch, daß lediglich das Symmetriegerüst gegeben ist, wird ein Punktsystem bestimmt, das man als regelmäßig im Raum verteilte „Hindernisse“ auffassen kann. Aber das genügt noch nicht, um die (hkl)-Fläche analog der Gruppeneins festzulegen; man kann statt dessen sich auf die  $(1, \bar{1}, 0)$  Gebilde beschränken (vgl. Abschnitt 6).

Die triperiodische Gruppeneins bedeutet ein Raumgitter; vier ineinander gestellte Gitter sich vorstellen ist aber kompliziert. Daher entscheidet man sich im Diskontinuum für die Elffzahl der Operanden, so daß zwei ineinandergestellte Gitter für die Gruppen 2. Art stets genügen.

## 6. Umkehrbarkeit des aufbauenden und absteigenden Weges

Von den regelmäßigen Körpern ausgehend lassen sich die Symmetriestufen ebensogut im aufsteigenden Sinne, d. h. mit *Minimal-symmetrie* beginnend, wie auch absteigend, d. h. von der *Maximal-symmetrie*<sup>1)</sup> aus erklären. Denn man kann jedem der regelmäßigen Körper ein Zentrum und mindestens eine Ebene der Symmetrie beilegen, also bei ihm *von einer durch vier teilbaren höheren Gruppeneins ausgehen* und diese bis zur Tetartoedrie abbauen. Die Umkehrbarkeit dieses und des früheren, von den Zyklen aufsteigenden, Verfahrens drückt sich durch das einfache Pfeilschema aus:



Im Diskontinuum kommt diese Umkehrbarkeit dadurch zum Ausdruck, daß die gleiche Symmetrie, die durch Ineinanderstellung von Gittern erzeugt wird, sich meist auch durch regelmäßigen Fortfall von Teilgittern hervorbringen läßt. Dies erklärt sich durch die unendlich große Anzahl der Fundamentalbereiche ( $4 \cdot \infty = 1 \cdot \infty = \infty$ ).

Eine zweite Analogie besteht darin, der höheren Gruppeneins des Kontinuums einen Baustein mit gleich hoher Eigensymmetrie entsprechen zu lassen und diesen bis zur einfachen Gruppeneins, d. h. zum asymmetrischen Baustein meroederartig herabzumindern.

## 7. Die Gruppe von Permutationen für 3—4 Dinge im Vergleich zur Kristallsymmetrie

Die  $4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 24$  Vertauschungen, die vier Dingen zukommen, lassen sich den 24 Operationen einer Hemiedrie des regulären Systems isomorph zuordnen (auch den 48

<sup>1)</sup> Die Symmetrie von Bausteinen kann über die „maximale“ hinaus zur „überflüssigen“ ansteigen. Nach rein aufsteigender Denkweise ist es überflüssig, Kugelsymmetrie den Bausteinen beizulegen, weil die Gruppierungsweise als solche keinen höheren Symmetriegrad als das Oktaeder d. h. als 48 zuläßt.

<sup>1)</sup> In Schema 1 sind der Einfachheit halber nicht vier, sondern nur drei Dinge, die aber eines Zeichenwechsels fähig sind, zugrunde gelegt. — Verwandtschaften, deren erste Wiederholung (d. h. deren zweite Potenz) sich bereits auf die identische Verwandtschaft reduziert, bezeichnet man als involutorisch; es sind also der Zeichenwechsel sowie  $s, i, d$  involutorische Verwandtschaften.



der Holoedrie, falls man diametralen Charakter schon der Gruppen-eins selbst beilegt, wie man das im Punktgitter meist ohne besondere Verabredung tut). Hierbei sind stets 4·3 Vertauschungen als die Deckungsdrehungen des Tetraeders gemeint und die Tetraederhöhen als die „vier Dinge“. Während also diese 12 Vertauschungen allen 5 Symmetriestufen gemein sind, ist der Übergang zur Nebengruppe auf dreierlei Art ausführbar. Durch die Koordinatensymbole muß man sich zwar für eine dieser Arten entscheiden (vgl. Schema 1), aber die Symmetriesymbole  $s, i, d$  lassen gleich gut die eine wie die andere Hemiedrie durch „Adjungieren“ eines dieser drei Symbole aus der Tetartoedrie hervorgehen.

### 8. J. Graßmann's Schema der 48fachen Symmetrie als Wirkung von „Kräften“

J. GRASSMANN führte schon 1829 die Vereinigung korrelater Formen (resp. Raumteile) zu höhersymmetrischen an Hand eines rechteckigen Schemas also unter einer *Zweiteilung der Symmetrie* aus. Es beginnt die erste Reihe (vgl. Schema 1—2) mit den triklinen und monoklinen Fällen, um nach Schluß der zweiten bis zu den tetragonalen anzusteigen. Dieses Reihenpaar für die  $a, b$  und  $c$ -Achse vereinigt führt zum 48-Flächner mittels der  $\pm$ -Permutationen dreier Elemente.

#### Schema 1.

Flächensymbole des 48-Flächners als Permutationsgruppe.  
(Kubische Triäquivalenz in drei Doppelreihen; vgl. die spätere Fig. 3.)

Für Triäqui- valenz	Anfangsstel- lung $1 + i$	Drehung um c-Achse $p + p \cdot i$	Drehung um b-Achse $s + s \cdot i$	Drehung um a-Achse $p \cdot s + p \cdot s \cdot i$	Rhomb.   Tetr.
1. Teil- form {4 si} <sub>c</sub>	1 2 3	$\bar{1} \bar{2} \bar{3}$	1 2 3	1 $\bar{2}$ 3	$\left. \begin{array}{l} \text{hk} \\ \text{Hälfte} \\ a < b \\ \text{kh} \\ \text{Hälfte} \\ a > b \end{array} \right\} \text{Haupt-} \\ \text{achse} \\ c$
	$\bar{1} \bar{2} \bar{3}$	1 2 3	1 $\bar{2}$ 3	$\bar{1} \bar{2} \bar{3}$	
	2 1 3	$\bar{2} \bar{1} \bar{3}$	$\bar{2} \bar{1} \bar{3}$	2 $\bar{1}$ 3	
	$\bar{2} \bar{1} \bar{3}$	2 1 3	2 $\bar{1}$ 3	$\bar{2} \bar{1} \bar{3}$	
2. Teil- form {4 si} <sub>a</sub>	3 1 2	$\bar{3} \bar{1} \bar{2}$	3 1 2	3 $\bar{1}$ 2	$\left. \begin{array}{l} b < c \\ b > c \end{array} \right\} \text{Haupt-} \\ \text{achse} \\ a$
	$\bar{3} \bar{1} \bar{2}$	3 1 2	3 $\bar{1}$ 2	$\bar{3} \bar{1} \bar{2}$	
	3 2 1	$\bar{3} \bar{2} \bar{1}$	3 2 1	3 $\bar{2}$ 1	
	$\bar{3} \bar{2} \bar{1}$	3 2 1	3 $\bar{2}$ 1	$\bar{3} \bar{2} \bar{1}$	
3. Teil- form {4 si} <sub>b</sub>	2 3 1	$\bar{2} \bar{3} \bar{1}$	2 3 1	2 $\bar{3}$ 1	$\left. \begin{array}{l} c < a \\ c > a \end{array} \right\} \text{Haupt-} \\ \text{achse} \\ b$
	$\bar{2} \bar{3} \bar{1}$	2 3 1	2 $\bar{3}$ 1	$\bar{2} \bar{3} \bar{1}$	
	1 3 2	$\bar{1} \bar{3} \bar{2}$	1 3 2	1 $\bar{3}$ 2	
	$\bar{1} \bar{3} \bar{2}$	1 3 2	1 $\bar{3}$ 2	$\bar{1} \bar{3} \bar{2}$	
Ok- tanten	+++ ---	--- ++	--- ++	--- ++	
	1. Skalenoeder	2. Skalenoeder	3. Skalenoeder	4. Skalenoeder	

Vgl. J. GRASSMANN, Zur. phys. Krist. u. geom. Kombinationslehre, Stettin 1829 (auch H. GRASSMANN, Programm Otto-Schule, Stettin 1839 u. Ges. Werke 1902).

## Schema 2. Auf Einzelsymbole der Symmetrie bezugener 4s-Flächen

 In hexagonale Kombinationen undeutbar bei komplanarer Triäquivalenz statt  $a \perp b \perp c$ . Stets ist  $\angle p = 120^\circ$  und  $p^3 = 1$ 

Kräfte Schichten gleiches	(1, p, p <sup>2</sup> ) u. Gegen- 4 (1, p, p <sup>2</sup> ) flächen	2 (1, p, p <sup>2</sup> ) u. Gegen- 4 (1, p, p <sup>2</sup> ) flächen	s (1, p, p <sup>2</sup> ) u. Gegen- 4 s (1, p, p <sup>2</sup> ) flächen	2s (1, p, p <sup>2</sup> ) u. Gegen- 4 s (1, p, p <sup>2</sup> ) flächen	Rhomboische Kombination	Zusammen- gefaßt = tetrag.
1. Schicht	1. Reihe 1	i	2	1s	2s	1c-Zyklus {2s} inverser Zyklus
	2. Reihe 4	4i	4	4s	4s	Nebenzyklus inverser Zyklus
2. Schicht	3. Reihe 1p	p·i	2p	1p·s	2p·s	1a-Zyklus {2s} inverser Zyklus
	4. Reihe 4p	4p·i	4p	4p·s	4p·s	Nebenzyklus inverser Zyklus
3. Schicht	5. Reihe 1p <sup>2</sup>	p <sup>2</sup> ·i	2p <sup>2</sup>	1p <sup>2</sup> ·s	2p <sup>2</sup> ·s	1b-Zyklus {2s} inverser Zyklus
	6. Reihe 4p <sup>2</sup>	4p <sup>2</sup> ·i	4p <sup>2</sup>	4p <sup>2</sup> ·s	4p <sup>2</sup> ·s	Nebenzyklus inverser Zyklus

 $1_a = 1_b = 1_c = 1$  für tri-  
äquivalente Zyklen mit  
 $p^3 = 1$ .

 Anmerk.: {4s} ist hier nur wegen der Triäquivalenz ohne das Symbol „p“ bezeichnet; für ge-  
wöhnlich schreibt man {4s} =  $\begin{cases} 1, p, p^2, p^3 \\ i(1, p, p^2, p^3) \\ s(1, p, p^2, p^3) \\ s \cdot i(1, p, p^2, p^3) \end{cases}$  Mit solchem p, daß  $\angle p = 90^\circ$  und  $p^4 = 1$ .

(Wegen der Zeichen 2 u. 4 vgl. Fig. 3b.)

## 9. Kubische Triäquivalenz und 48 fache Einzelsymbole (vgl. Schema 2)

Nur scheinbar fehlt im Schema 1 der Sechsecktypus; er tritt als Grenzfall der Triäquivalenz auf, welche anfangs nur auf die kubischen Achsen bezogen wurde, aber ohne weiteres auf die rhomboedrischen Gruppen als Untergruppen der regulären sich anwenden läßt, wodurch sie schon an das Dreieck geknüpft wird.

Noch deutlicher wird dies durch Gebrauch der Symbole 1,  $p$ ,  $p^2$  für die Drehungen von  $120^\circ$  um die dreizähligen Achsen, so daß  $p^3 = 1$

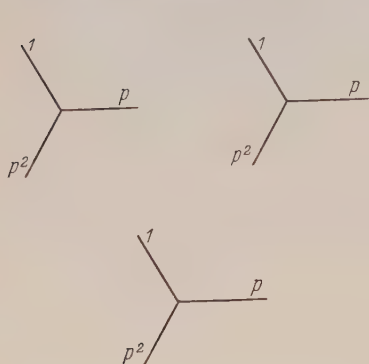


Fig. 1. Hexagonale Triäquivalenz — c.

In schlichter Ebene.

$$\{6\text{ si}\} = \{2\text{ si}\}_a + \{2\text{ si}\}_b + \{2\text{ si}\}_{a+b}.$$

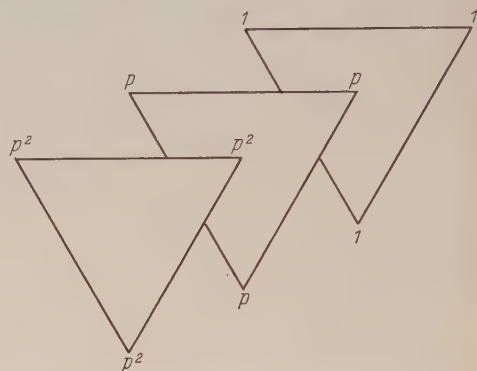


Fig. 2. Dreifach überdeckte Ebene mit Fundamentalbereichen für Triäquivalenz.

## 10. Komplanare Triäquivalenz

Den acht gedrittelten Raumoktanten der regulären Gebietsteilung seien die 12 halbierten Dodekanten (resp. das hexagonale Symmetriegerüst) analog gesetzt: Schreibt man das Schema 1 auf Einzelsymbole der Symmetrie um, was in Schema 2 geschehen ist, so braucht man nur die Symmetriesymbole 4 aus dem Schema hierfür herauszustreichen, da die rhombischen — nicht die tetragonalen — Gruppen als Untergruppen der hexagonalen dienen. Dadurch, daß nicht mehr orthogonale Achsen  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , sondern komplanare  $a$ ,  $b$ ,  $a \hat{+} b$  vorliegen<sup>1)</sup>, sind die Voraussetzungen für hexagonale Symmetrie gegeben: Nebenbedingung ist, daß die dreizähligen Operationen sich auf sechszählige erhöhen können, was symbolisch durch

$$\triangleleft 120^\circ = p^2, \triangleleft 120^\circ{}^2 = p^4 \text{ und } p^6 = 1$$

ausgedrückt sei.

<sup>1)</sup> Es bedeutet  $\hat{+}$  stets das Zeichen der geometrischen Addition.  $a = b = [a \hat{+} b]$  zeigt an, daß zur Achse  $a$  die beiden weiteren hinzukommen, welche durch Drehung um  $120^\circ$  und  $240^\circ$  um die Hauptachse  $c$  aus  $a$  hervorgehen. Das Zeichen  $[ ]$  ist nicht zu verwechseln mit dem späteren. Es bedeutet den absoluten Betrag von  $a + b$ , später aber eine Determinantenbildung.



## 11. Dreifach überdeckte Ebene für triäquivalente Netze

Für Plangitter gab E. SOMMERFELDT<sup>1)</sup> schon 1907 die Triäquivalenz durch drei regelmäßig nach Dreiecken ineinandergestellte Netze wieder. Man braucht nur die dreierlei Punktarten der Figur einzeln auf Pauspapier zu zeichnen und die Papiere äquidistant übereinanderzustellen. Faßt man jeden der Netzpunkte als Träger einer rhombischen Doppelpyramide auf, etwa  $V_a, V_b, V_{a+b}$ , so ergibt sich als Durchdringungsfigur eine hexagonal holoedrische Doppelpyramide (vgl. Fig. 1 u. 2).

## 12. Der Neunzonenkörper als $(1, \bar{1}, 0)$ -Gebilde kombinatorisch behandelt

Man kann noch folgendes Theorem als Anhang zur Kombinatorik betrachten: Drei Dinge, die sich unter solchem Vorzeichenwechsel zu Dreiersymbolen kombinieren, wie es den Grundzonen eines Achsenkreuzes entspricht, sind den Symbolen des Neunzonenkörpers isomorph ( $= (1, \bar{1}, 0)$ -Gebilde) (vgl. Fig. 3a).

Beweis: Grundzonen eines Achsenkreuzes sind erstens die drei den Achsen selbst parallelen Zonen  $[100], [010], [001]$ ; zweitens diejenigen Richtungen, welche durch Verbinden je zweier Endpunkte verschiedener Achsen entstehen. Sind diese Endpunkte  $\pm (I, II, III)$ , so lauten die Symbole für diese 6 Zonen im 1. Tripel  $I\ II, II\ III, III\ I$ , im 2. Tripel  $\bar{I}\ II, \bar{II}\ III, \bar{III}\ I$ . Folglich sind in der Tat 9 Zonen festgelegt, und als ihre Verbindungsflächen (resp. Schnittpunkte in gnomonischer Projektion) ergeben sich Flächensymbole, die einer Kombination von Hexaid, Oktaid, Dodekaid korrespondieren<sup>2)</sup>. Im ganzen leitet man so 13 Formen ab, deren  $12 = 4 \cdot 3$  sich als Dreierzyklen der 4 Primärformen  $(100), (011), (01\bar{1}), (1\bar{1}1)$  auffassen lassen, während die 13<sup>te</sup>, die Einheitsflächenform, gleichsam als selbstverständlicher Anhang zum ersten Zyklus gelten kann, gemäß

$$(111) = (100) \hat{+} (010) \hat{+} (001).$$

Vgl. hierzu die Ecken des vollständigen Vierseits (Fig. 3b).

Diese 13 Flächenpaare sind im regulären System den 13 Symmetrieachsen kombinatorisch isomorph. Das Kollektivsymbol  $[1, \bar{1}, 0]$  erklärt sich dadurch, daß in ihren Indizes keine höhere Zahl als 1,  $\bar{1}, 0$  enthalten ist. Vektoriell drücken sie sich als Summen resp. Differenzen der Achseneinheiten aus: die binären Summen (also  $|a \hat{+} b|$  usw.) bedeuten die Dodekaidachsen;  $|a \pm b \pm c|$  die Oktaid-

<sup>1)</sup> E. SOMMERFELDT, Phys. Krist. d. Strukturen, Leipzig 1907, S. 4, Fig. 4.

<sup>2)</sup> Den Zyklus  $(100), (010), (001)$  nennt VIOLA tetraharmonisch, weil in jeder Fläche 4 Zonenlinien zusammenstoßen, analog die zwei Dodekaidzyklen diharmonisch und die übrigen triharmonisch.

achsen, während  $a, b, c$  selbst den Hexaidachsen entsprechen<sup>1)</sup>, und zwar gilt das bis zum triklinen System herab. Genau ebenso leiten

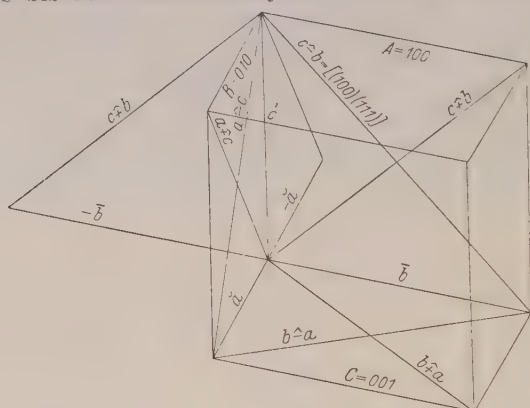


Fig. 3a. Neun-Zonensystem. Perspektivische Zeichnung der Zonen-Vektoren.

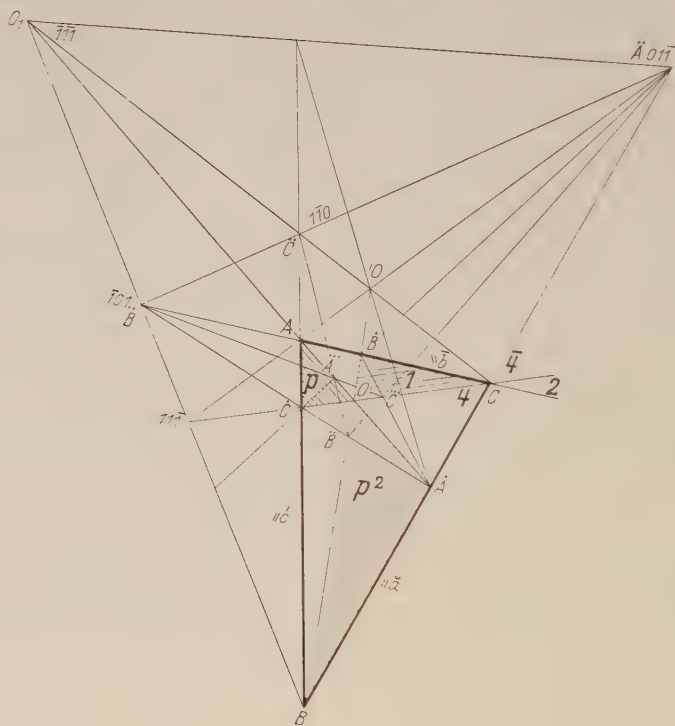


Fig. 3b. Gnomonische Projektive. Das Neun-Zonensystem durch Parallelverschiebung der Zonen-Vektoren der Fig. 3a konstruiert.

<sup>1)</sup> J. GRASSMANN bezeichnete 1829 diese Verknüpfungsart nicht als geometrische Addition, sondern als „Wiederholungsexponent“, hatte aber den Kern der Sache bereits klar erkannt.

sich aus den „Achsenfeldern“  $A, B, C$  (d. h. den Grundparallelogrammen, die zwischen je zweien der  $a, b, c$  liegen) jene 13 Flächenpaare  $(1, \bar{1}, 0)$  ab, da als deren Träger die 13 Achsen  $[1, \bar{1}, 0]$  aufgefaßt werden können, obgleich sie im triklinen Fall nicht mehr genau senkrecht auf ihnen stehen, wohl aber noch harmonisch (im Sinne des späteren Abschnittes 4) sich zu ihnen verhalten.

## Abschnitt 2: Reziprozität

### 13. Unterscheidung zwischen reziproken und sonstigen Verallgemeinerungen der regelmäßigen Körper

Es gibt für die regelmäßigen Körper<sup>1)</sup> drei Methoden, um von der Grundform zu den komplizierten überzugehen: 1. Die Reziprozität, d. h. die Vertauschung vom Flächengebilde und Eckengebilde. 2. Die „Umstellungsmethode“ (im einzelnen als „Fazettierung“ oder Abstumpfung u. dgl. bezeichnet): sie sei ohne die „Änderung der Gebietsstufe“ ausgeführt<sup>2)</sup>, die für Nr. 1 charakteristisch war. 3. Verallgemeinerung durch zonale Deduktionsschritte (auch als lineare Substitutionen deutbar): sie kann je nach der Auffassung mit einer Änderung der Gebietsstufe verbunden werden oder nicht (vgl. was später über „Zurückleitung“ der Gebietsstufe gesagt wird).

Zu Nr. 1 sei angemerkt, daß meist die Beschränkung auf eine Konstruktionskugel genügt: ihr werden „typische“ Polyeder umbeschrieben. Man kann den reziproken Körper auch ganz innerhalb der Konstruktionskugel konstruieren, derart, daß seine Ecken auf der Kugelfläche liegen und dort mit den Flächenschwerpunkten der ursprünglichen Form zusammenfallen. Dann kann man den so konstruierten Körper auf eine kleinere Konstruktionskugel beziehen und ihn — als typisches Polyeder gedacht — auf seine Tangentialelemente dieser Kugel reduzieren, so daß der Übergang zum Eckengebilde jetzt zu einem kleineren Polyeder „höherer Ordnungszahl“ führt. In dieser Weise fortfahrend ergeben sich Kugeln, die mehr und mehr, von Ordnung zu Ordnung, sich verkleinern. Diese Konstruktion hat einiges Interesse für den Aufbau des Diskontinuums aus Baueinheiten, die ihrerseits wieder in kleinere Elemente sich sondern.

### 14. Sphärische Kantenfigur. Genereller Typus

Sind von einem der Konstruktionskugel umbeschriebenen Polyeder nur die Flächenorte  $N_p, N_q, N_r \dots$  auf der Kugel bekannt, so kann

<sup>1)</sup> Die Entdeckung des Dualismus scheint an sie geknüpft zu sein: Wie J. H. T. MÜLLER (GRUNERT'S Arch. f. Math. u. Phys. 1860, Bd. 34, S. 1) bemerkt, rühre diese von MAUROLICUS (1532) her, der die geometrischen Verhältnisse dieser Körper und Polygone auch durch Reihenentwicklungen u. dgl. untersuchte.

<sup>2)</sup> Als „Gebiet 1. Stufe“ gelten Punkte (resp. Punktdifferenzen, d. h. Vektoren), als „Gebiet 2. Stufe“ Zonenkanten (indem sie durch Multiplikation zweier Sektionspunkte entstehen), als „Gebiet 3. Stufe“ das Produkt dreier Größen 1. Stufe. Das Produkt dreier Punkte der Linearprojektion entspricht daher einer Raumgröße, da jeder der drei Sektionspunkte einen Vektor repräsentiert (vgl. Abschnitt 4).



man die möglichen Kanten auf der Kugel dadurch verzeichnen, daß man die mittelsenkrechten Bögen auf den Verbindungsbögen  $N_p \widehat{N}_q$ ,  $N_p \widehat{N}_r$ ,  $N_p \widehat{N}_r$  usw. konstruiert. Die „sphärische Kantenfigur“, z. B. eines auf diese Weise gewonnenen 48-Flächners, kann auch einem vom Kugelzentrum ausgehenden Strahlenbündel als Zentralprojektion eingeordnet werden, welches gerade die Symmetrieebenen der Kugelteilung ausfüllt, also mit den Grenzkreisebenen der Fundamentalbereiche identisch ist.

Folglich ist die *sphärische Kantenfigur von den Indizes  $h, k, l$  des 48-Flächners unabhängig*, ihnen gegenüber invariant oder „genereller“ Art; sie ist unvermögend die Achsenabschnitte der einzelnen „Spezies“  $\{hkl\}$  wiederzugeben. Da die Spezies zugleich einem Innenpunkt des Fundamentalbereiches korrespondiert, hat demgegenüber unsere Kantenfigur einen „Randwert“-Charakter, der durch das Symbol  $(1, \bar{1}, 0)$  bezeichnet wird<sup>1)</sup>. Dadurch kommt man zum Neunzonenkörper (Kombination  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$ ) zurück. Er kann als „Gerüst“ für die Gruppeneins  $1 = \{hkl\}$  bezeichnet werden; das Symbol „1“ bringt auch nur das „Genus“ des 48-Flächners zum Ausdruck, solange man die Werte der Indizes nicht direkt einführt<sup>2)</sup>.

### 15. Der Neunzonenkörper als polarreziproke Gruppe

Wird die Kantenfigur einer holoedrischen *Kombination* z. B. von  $(111)$  und  $(100)$  durch Zentralprojektion auf der Kugel verzeichnet<sup>3)</sup>, so variiert deren Gestalt mit dem Größenverhältnis  $111:110$ , d. h. mit der relativen Zentraldistanz<sup>4)</sup>, im Gegensatz zu der einfachen Form  $(hkl)$ . Daher darf man den als Punktreihe aufgefaßten Zonenkreis  $[111:110]$  dem monovarianten Größenverhältnis dieser Formen entsprechend setzen, welches alle Werte von 0 bis  $\infty$  durchlaufen kann.

<sup>1)</sup> In Abschnitt 1 zeigte sich, daß 13 solche Symbole existieren (oder mit den Gegenflächen 26).

<sup>2)</sup> „Die „Randwerte“ gelten zugleich als Flächenorte für die Gesamtheit der speziellen Formen (d. h. der in „gerader“ Stellung zum Achsenkreuz befindlichen), die Innenwerte als Flächenorte für die schiefen.

<sup>3)</sup> Vgl. hierfür die Flächenprojektion MAX SCHWARZMANN's (Inaugural-Dissert. Gießen: „Reziproke Kristallformen und reziproke Kristallprojektionen“ 1897).

<sup>4)</sup> In den regulären Meroedrien kann das Fortfallen der Symmetrieebenen eine entsprechende Abweichung der Kantenfigur vom  $(1, \bar{1}, 0)$ -Gerüst schon für einfache Formen nach sich ziehen. Aber „Ergänzungskombinationen“ [d. h. besonders rechte und linke gleichparametrische] müssen zu gleichen sphärischen Kanten führen wie echt holoedrische, so daß man sagen kann: Das Bestreben der Natur, die Meroedrie in den visuellen Eigenschaften zu verbergen, erklärt sich vielleicht gerade dadurch, daß die Bausteine eher generell als speziesartig zusammengruppiert werden.

Die am Zentrum nähere Form ist die vorherrschende und daher die wichtigere: die dem Zentrum fernere erscheint „stärker abgestumpft“ als die andere und daher minderwichtig. Sie erfüllt auf der Kugel auch nur das kleinere der beiden Flächengebiete, welche durch die gemeinsamen Grenzkanten den beiderlei Formen zugewiesen werden<sup>2)</sup>. Abnehmende Wichtigkeit der Flächen kann man also nicht nur, wie gewöhnlich, den hohen Indizes, d. h. den Richtungsfunktionen, sondern auch den Zentralabständen, d. h. den erhöhten Abstandsverhältnissen vom Wachstumszentrum zuschreiben. Sowohl die Richtungskosinus (resp. Indizes) als auch die Distanzverhältnisse lassen sich in Form anharmonischer Verhältnisse (vgl. § 36 ff. in Abschnitt 4) in Rechnung setzen und an die reziproken Beziehungen angliedern, die zwischen den  $\{hkl\}$ - und  $\rangle hkl \langle$ -Formen bestehen.

## 16. Dominierungsverhältnis

Die Kombination Würfel, Oktaeder, Rhombendodekaeder bildet ein in sich abgeschlossenes Ganzes sowohl gegenüber der Symmetrie, wenn man es als 48-Eckner  $\rangle hkl \langle$  auffaßt, als auch gegenüber den zonalen und polarharmonischen Ableitungen (vgl. den späteren Abschnitt 4). Diese Analogie wäre aber nur dann vollkommen, wenn man aufhört, die Kombination „generell“ zu nehmen, d. h. wenn man das variable „Dominierungsverhältnis“, welches die eine der drei Grundformen gegenüber den anderen besitzen kann, rechnend einführt. Mittels dieses Begriffes kann man die Zonen der Mono-varianz und die Felder der Bivarianz für die reziproken Formen bei variierenden Zentralabständen (Fig. 4) in Analogie bringen zu denen der typischen Polyeder. Diese werden dadurch definiert, daß ihre Zentralabstände konstant gleich dem Kugelradius ist. Es bietet die Konstruktion der typischen Polyeder zwar für das reguläre (sphäroidische!) System große Einfachheit, aber je weiter man in der Symmetrie absteigt, um so mehr sollte sie ergänzt werden durch Mitberücksichtigung der relativen Zentralabstände der einzelnen Formen. Denn diese auszudrücken ist die typische Polfigur unermöglich.

## 17. Halbregelmäßige Körper

Da eine zunächst klein gedachte Abstumpfung einer Form stets als zugehörig zu einer umschriebenen zweiten gelten kann, so treten zwischen diesen beiden Formen „Kombinationskanten“ auf. Ein ausgezeichneter Fall tritt ein, wenn die mehr und mehr wachsenden Kombinationskanten ebenso lang werden, wie die angrenzenden ursprünglichen, welche sich mehr und mehr vermindert haben. Diese besitzen infolge der Abstumpfung z. B.  $\frac{1}{3}$  des Anfangswertes „a“, wenn ein Tetraeder durch das Gegentetraeder so abgestumpft wird, daß ein „halbregelmäßiges Acht-

flach“ der Geometrie entsteht<sup>1)</sup>. Es enthält Sechsecke, deren Seite  $\frac{1}{3}a$  beträgt, und ist im kristallographischen Sinn ein verzerrtes, aber den Winkeln nach regelmäßiges Oktaeder.

Es konnte der zweite Körper als „umgeschrieben“ zum ersten bezeichnet werden, solange die Zentraldistanz seiner Flächen größer blieb als diesem ausgezeichneten Fall entsprach; aber es kehrt sich das „Dominierungs-Verhältnis“ um, sobald er noch näher an das Zentrum heranrückt. Er erscheint jetzt abgestumpft, der andere ihm umbeschrieben.

Es ergeben sich also folgende Hauptfälle: 1. Oktaeder mit gleichdominierendem Würfel. 2. Beide Körper im „Gleichgewicht“. 3. Würfel mit gleichdominierendem<sup>2)</sup> Oktaeder. Es unterscheiden sich 1. und 3. dadurch, daß bei 1. die eigentlichen Oktaederkanten vorkommen, daß sie bei 3. aber gleichsam negativ, d. h. durch den Würfel weitgehend überhöht sind, während bei 2. noch ein Punkt dieser labil werden den Kanten übrig blieb.

## 18. Allgemeines über die Kantenfigur

Betreffs der Kanten eines Paares reziproker Körper gilt der Satz: Kanten, die in einer Ecke aufeinanderstoßen, laufen im anderen um eine Grenzfläche heraus. Ein einfaches Beispiel ist etwa das nonvariante Kubooktaeder der  $>110<$ , verglichen mit dem Rhombendodekaeder  $\{110\}$ . Den 4zähligen resp. 3zähligen Ecken von  $\{110\}$  entsprechen Quadratflächen resp. Dreiecksflächen in  $>110<$ . Den 4 Kanten von  $\{110\}$ , die jeden Halbstrahl der 2zähligen Achsen rhombusförmig umkränzen, entsprechen 4 auf diesem Halbstrahl zusammenstoßende Kanten von  $>110<$ , die dort eine Ecke von rhombusförmiger Symmetrie bilden. —

Bei manchen Kombinationen, die ein variables Dominierungsverhältnis haben, muß man die Einzelkörper als teilweise „labil“ ansehen, also die abgestumpften Teile, die wir „labil“ nennen, mitrechnen. Z. B. die monovarianten Kubooktaeder  $>xyo<$  sind reziprok den Pyramidenwürfeln  $\{hko\}$ . Jede Flächennormale  $hko$  gilt als umkränzt von einem gleichschenkligen Dreieck; jeder Eckenstrahl  $xyo$  als durchstoßen von einer gleichschenkligen dreiflächigen Ecke. Die 4zählige Symmetrieachse von  $\{hko\}$  kann man umlaufen längs vier Würfelkanten, die überhöht sind von einer „Fazettierungspyramide“ des Würfels. Ihnen entsprechen in  $>xyo<$  die vier reziproken Oktaederkanten, die auf jener Symmetrieachse zusammenstoßen; sie sind dort labil, d. h. abgestumpft durch den Würfel der Kombination.

<sup>1)</sup> Im Gegensatz zu den Platonischen Körpern pflegen die Geometer derartige als „archimedische“ (halbregelmäßige) zu bezeichnen.

<sup>2)</sup> Im Sinne der Bezeichnung „monovariante Zonen“ kann von einem Punkte des Gleichdominierens auf diesen gesprochen werden. (Symmetralpunkte im Gegensatz zu den nonvarianten Ecken des Zonenbogens.)

## 19. Neue Verwandtschaft für die Fundamentalbereiche

Laufen die Flächenorte <sup>1)</sup> der typischen Polyeder von  $\{111\}$  ausgehend zum Rhombendodekaeder  $\{110\}$ , wobei die Pyramidenoktaeder als monovariante Aufsatzkörper dazwischenliegen, so stumpft sich der reziproke Körper mit dem reinen Würfel beginnend durch hinzutretendes Oktaeder mehr und mehr ab: das Formengleichgewicht beider ist der nonvariante Körper, der zu  $\{110\}$  reziprok ist. Von  $\{111\}$  sowie auch von  $\{110\}$  kann das typische Polyeder zum Würfel laufen einmal über die Zone der Ikositetraeder, andererseits über die der Pyramidenwürfel. Auch das hat sein Analogon und zwar wie folgt (vgl. Fig. 4):

Der reziproke Körper läuft einmal über das zum Pyramidenwürfel reziproke Gebilde zum Oktaeder, und zwar sind diejenigen Kubooktaeder, bei denen das Oktaeder überwiegt, jetzt die monovarianten Zwischengebilde. Aber auch über das zum Ikositetraeder reziproke Gebilde kann der reziproke Körper zum Oktaeder zurückkehren. Es ist zum Ikositetraeder ein aus den drei <sup>2)</sup> Körpern  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{111\}$  sich monovariant zusammensetzendes Gebilde reziprok.

Besonders klar werden diese Eigenschaften, wenn man die Eckenkoordinaten der in Rede stehenden Kombinationen an die Kristallzeichnungen anschreibt. Sie entsprechen dann dualistisch den Formensymbolen auch in den Vertauschungseigenschaften (vgl. SCHLEEDER u. SCHNEIDER, Röntgenspektroskopie 1929, Bd. II, S. 33, Fig. 67—72), so daß der Würfel in seinen 8 Ecken dann die 8 Symbole der Form  $\{111\}$  erhält. Solange in der Kombination von Würfel und Oktaeder das letztere vorherrscht, zwingt es einem der „Eckenindizes“ den Wert „0“ auf. Das „Eckensymbol“ einer solchen Kombination wird also  $\langle hko \rangle$  und im Grenzfall das des Oktaeders selbst  $\langle 100 \rangle$ . Überwiegt der Würfel in seiner Kombination mit dem Oktaeder, so entsteht im  $+++$ -Oktanten ein Dreieck, dessen Spitze nach unten weist, so daß  $z < (x \text{ und } y)$  für die Koordinaten dieser Spitze gilt. Das Gegendreieck — also  $z > (x \text{ und } y)$  — erscheint aber, wenn noch als dritte Form das Dodekaeder auftritt. Bei allgemeinsten Werten der Zentraldistanzen nehmen zwar hierbei die Oktaederflächen Sechseckgestalt an <sup>3)</sup>, aber für das Formengleichgewicht, welches auf Monovarianz führt, reduzieren sich drei dieser Sechseckkanten auf Punkte (vgl. Fig. 4). Bekanntlich unterscheiden sich die Flächenindizes der beiden 24-Flächner (hhl) eben dadurch, daß

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu E. SOMMERFELDT, Geom. Krist. 1906, Taf. I—XXXI; dort sind die zonalen Zusammenhänge der gewöhnlichen Kristallformen dargestellt; dieser § entwickelt sie für die reziproken.

<sup>2)</sup> Wenn das Oktaeder von jeder Würfelkante nur einen Punkt übrig läßt, kann man auch umgekehrt sagen, daß vom Oktaeder nur noch eine unendlich kleine Kante übrig sei; jenseits dieses Gleichgewichts ist  $\{111\}$  völlig „labil“. Für diese Zwischenformen ist ein ausgezeichneter Fall der, in welchem der Würfel im Kantenverhältnis 1:1 überwiegt.

<sup>3)</sup> Der Fall, daß aus den Dreiecken des Oktaeders regelmäßige Sechsecke werden, ist ausgezeichnet für eine dieser Zonen.





## 20. Ausfüllung von Gittern durch dekreszenzartige Überdeckungsschritte

Um nach der HAUY'schen Methode das Kristallvolumen<sup>1)</sup> eines kubischen Achsenkreuzes mit Elementarwürfeln zu erfüllen, überdecke man in der *ersten* Periode die halben Achsen  $\tau_x$ ,  $\tau_y$ ,  $\tau_z$  mit diesen Würfelchen und fülle bis zur Oktaederfläche (111) vom Nullpunkt her den Oktanten aus. Nunmehr beginnt die *zweite* Bauperiode; sie endigt, sobald die drei Dodekaederflächen erreicht sind<sup>2)</sup>; die *dritte* endigt mit der völligen Ausfüllung des von  $2\tau_x = a$ ,  $2\tau_y = b$ ,  $2\tau_z = c$ , d. h. von den Achseneinheiten gebildeten Kubus, also des Kristallvolumens. Diese drei Überdeckungsschritte stehen in geometrischer Analogie zu dem Umlaufen eines Fundamentalbereiches im Kontinuum, bei dem ja in § 19. als wesentlichstes sich die Strecke zwischen Oktaeder und Dodekaeder ergab, von der aus man einerseits über das Ikositetraeder, andererseits über den Pyramidenwürfel zum eigentlichen Würfel zurückkehren konnte. Genau entsprechendes gilt für den ersten und dritten Überdeckungsschritt. Denn wurden im mittleren (zweiten) Schritt gerade alle Pyramidenoktaeder „haubenartig“ auf das Oktaeder aufgesetzt<sup>3)</sup>, so kann man den Anfangs- und Endpunktwürfel je als Spezialfall des Ikositetraeders resp. Pyramidenwürfels auffassen. Freilich besteht gegenüber dem Kontinuum der Unterschied, daß man dort zum gleichen Würfel von beiden Endpunkten der mittleren Zone aus gelangt, hier aber zu zwei verschiedenen. Doch prägt sich gerade darin zugleich diejenige begriffliche Analogie aus, deren man zum „Auseinanderziehen“ des Kontinuums in ein Diskontinuum bedarf. Denn die Apposition ist das Analogon zur Identität im Diskontinuum, und dieser Apposition des ersten Würfel-elementes zum letzten Würfel wird genügt, während alle Zwischenstadien zu den gegen die Würfellage schrägen Flächen führen<sup>4)</sup>, die daher als „gefaltete“ Flächen (im Vergleich zu den glatten des Würfels) erzeugt werden.

Wurde in Anmerkung 3 das Wachstum auf die Oktaedernormale bezogen — also in Analogie zu dem durch „Brechung“ der Polyeder-

<sup>1)</sup> Genauerer über diesen Begriff vgl. in § 46. Hier genügt es, den über den Achseneinheiten stehenden Würfel sich darunter vorzustellen.

<sup>2)</sup> Die Kanten dieser Dodekaederecke gehen gerade vom Zentrum des auszufüllenden Würfels aus; ihre Endpunkte fallen mit denen von  $2\tau_x = a$ ,  $2\tau_y = b$ ,  $2\tau_z = c$  zusammen (vgl. E. SOMMERFELD, Phys. Krist. der Strukturen 1907, Fig. 6 auf S. 8).

<sup>3)</sup> Die Spitze der Haube durchläuft längs der Oktaederflächennormale [111] alle Punkte, die zwischen den durch Oktaeder und Dodekaeder gegebenen Grenzpunkten liegen.

<sup>4)</sup> Dies bedeutet die „Nichtidentitätsforderung“, welcher der Fundamentalbereich genau so im Diskontinuum wie im Kontinuum genügen muß.

kanten erfolgenden Fazettieren — so kann man die 3 Bauperioden auch innerhalb der Achsenebenen A, B, C sich durch sukzessive Überdeckung klar machen: Nr. 1) Vom Nullpunkt beginnend wird zunächst das rechtwinklige gleichschenklige Dreieck ausgefüllt, dessen Katheten ein Paar der Achseneinheiten  $\tau_x$ ,  $\tau_y$ ,  $\tau_z$  sind, also  $\tau_x \tau_y$  resp.  $\tau_y \tau_z$  resp.  $\tau_z \tau_x$ , wobei eine Oktaederkante als Hypothenuse wirkt. Nr. 2) Während die weiteren Hauben mit ihren Spitzen sukzessiv bis zum Zentrum des Kristallvolums sich aufreihen, schreiten innerhalb der Achsenebenen die Hypothenusen sich selbst parallel bleibend bis zu den Endpunkten von  $2\tau_x$ ,  $2\tau_y$ ,  $2\tau_z$  hin. Nr. 3) Bei noch weiterem Fortschritt treten Brechungen dieser Hypothenusen ein, die vorher ungebrochen als Flächendiagonalen des Pyramidenoktaeders aufzufassen waren, nunmehr aber durch die Brechungen sich den basalen Mittelschnitten der 24-Flächner kontinuierlich anpassen müssen, die zum Würfel als letzten Spezialfall führten.

## 21. Andeutung für Experimentalarbeiten

Aus dem Gesamtinhalt dieser Abschnitte sieht man, daß die Unterschiede zwischen einfacher Form und Kombination schon im „Kontinuum“ bei voller Berücksichtigung der Reziprozität stark von den herkömmlichen Auffassungen abweichen: Nur infolge einer stillschweigenden Konvention, die allerdings durch das gleichförmige Aussehen der Flächen nahegelegt ist, faßt man die makroskopischen Kristalle als Flächengebilde zu Ungunsten des Kantengebildes auf; es waren ja auch bis vor wenigen Jahrzehnten die Flächen sehr viel leichter den experimentellen Studien zugänglich als die eindimensionalen Richtungen. Aber die Röntgenographie fordert dazu auf, von der größeren Einfachheit des Strahlenbündels Vorteil zu ziehen: die Umkränzungsgebilde der Translationsgitter lassen gleich gut sich auf die beiden reziproken Deutungen verstehen; sind sie doch — solange man sie als reine Punktgebilde auffaßt — im regulären System invariant gegen reziproke Umformungen.

Werden die Fundamentalbereiche zur asymmetrischen Verkörperung der Gruppeneins benutzt, so muß dies dem Naturwissenschaftler komplizierter erscheinen, als die generelle Behandlung, welche vom reziproken Standpunkt der Kristallgeometrie bis auf die Dekreszenzen hin verfolgt werden kann. Sie läßt sich auch mit den triperiodisch gruppierten Valenzen der Atome für den Stereochemiker in guten Einklang bringen.

### Abschnitt 3:

## Rangordnung und Komplikation der Flächen

### 22. Heptaparalleloeder und Wachstumsstabilität

Als *Heptaparalleloeder* seien im Neunzonensystem die sieben stabilsten Flächenpaare bezeichnet. Innerhalb dieser sieben heiße *Grundhexaid* die Kombination der drei, welche stabiler sind als die vier anderen (stets im Sinne der Netzgitterdichte gerechnet). Diese vier Flächenpaare stumpfen dann die besonders „exponierten“ Randgebiete des Grundhexaids ab. Drei von den vier sind Dodekaidflächen, welche entlang den scharfen Grenzkanten das Grundhexaid abstumpfen (also Flächen erster Ableitung). Das letzte Paar kann als zugehörig zum Grundoktaid gezählt werden, aber nicht in dem  $+++$ -Oktanten, da dieser bei der üblichen Stellung der Halbstrahlen am stumpfsten erscheint, sondern im Nebenoktanten  $\bar{1}11$  resp. zu ihm diametral.

Dieser Stellung entsprechend lauten die Dodekaidpaare:  $(1\bar{1}0)$ ,  $(10\bar{1})$ ,  $(01\bar{1})$ .

Über die an sich schon stumpfen Randgebiete des Grundhexaids  $(100) + (010) + (001)$  läßt sich sagen, daß sie dem Lösungsmittel einen Raum von kleinerem Winkel als „Spielraum für die Bausteine“ zur Verfügung stellen, daß daher an diesen Kanten der Kristall weniger „exponiert“ für Abstumpfungen erscheint, im kinetischen Sinn des verschiebbaren Gleichgewichts mit der Lösung.

Man vergleiche hiermit die Bedingungen, welchen das reduzierte Tetraeder eines Gitters unterliegt; siehe z. B. A. JOHNSEN, Fortschr. d. Min. 1916, Bd. 5, S. 38 bis 39. P. NIGGLI, Krist. Grundbegriffe. Handb. d. Experimentalphys., Bd. 7, S. 1. Leipzig 1928, S. 110 ff. Vgl. ferner WULFF, Zeitschr. f. Krist. 1908, Bd. 45, S. 433 und ibid. 1910, Bd. 47, S. 607. Hinsichtlich der Einwendungen, die FEDOROW, ibid. 1909, Bd. 46, S. 245 und 1910, Bd. 47, S. 647 gegen die Anwendung des Polargitters hierzu erhebt, läßt sich anmerken, daß bei vektoranalytischer Denkweise die ganze Streitfrage fortfällt: Nur, wenn man ein „absolutes Bezugssystem“ für die Koordinatenbestimmung des „direkten“ Gitters zugrunde legt, erlangt das andere Gitter irrationale Flächenkantenindizes. Es hat keinen Sinn, die Eckentfigur eines Würfels etwa als „direkter“ zu bezeichnen als die Schwerpunktsfigur der Flächen eines Oktaeders: genau so verhält es sich mit den triperiodischen Gittern auch noch bei homogener Deformation, die aus Hexaid resp. Oktaid erzeugt werden. Ähnlich, wie ein „absoluter“ Unterschied rechter und linker Korpuskeln nicht logisch detailliert werden kann, die zur Umstellung der Punktgitter mit Materie dienen, so bleibt es dem menschlichen Geist „aus Symmetriegründen“ verborgen, ob die Natur bei der Verwandlung eines triklinen Punktgitters in ein ebensolches Korpuskelgitter, etwa das Kanten-gitter oder das Flächennormalengitter hinsichtlich der Rationalität „bevorzugt“. — D. N. ARTEMIEW untersuchte bereits das Kaliumbichromat nach einer ähnlichen Theorie des Flächenkomplexes (Zeitschr. f. Krist. 1911, Bd. 48, S. 430).



### 23. Vic. Goldschmidt's Normalreihen

Um aus zwei Ausgangsflächen, etwa 100 und 010, innerhalb deren Zone die übrigen Flächen nach abnehmender Einfachheit abzuleiten, bildet man die sogenannte erste, zweite, dritte (usw.) Normalreihe VIC. GOLDSCHMIDT's wie folgt <sup>1)</sup>:

Indizes	Abgekürzte Indizes	Ordnungen—Stufenzahl
(100) (110) (010)	(10) (11) (01)	1 . . . 2
		* . . . [3]
(100) (210) (110) (120), 010	(10) (21) (11) (12) (01)	2 . . . 4
		* . . . [5]
usw.	(10) (31) (21) (32) (11) (23) (12) (13) (01)	3 . . . 6
usw.	usw.	usw.

Die in eckige Klammern gesetzten Stufenzahlen beziehen sich auf das Kantengebilde, welches als vermittelnd zwischen je zwei Ordnungen durch schematische Multiplikation eingeschaltet werden kann. Das Fortschrittsgesetz besagt, daß in jeder Reihe die vorangehende Zahlreihe kopiert, aber dabei jeweilig ein Zwischenglied zwischen die früheren Nachbarn eingeschaltet wird. Dieses Zwischenglied ergibt sich durch Addition der gleichstelligen Indizes jener Nachbarelemente („Komplikationsprozeß“). Die rechte Hälfte des Schemas (binär geschrieben) entsteht formal aus der linken einfach durch Weglassung des sich konstant als Null wiederholenden Index. Nachträglich kann man die abgekürzten Flächensymbole als Gittervektoren umdeuten. In dieser Weise sind die Vektoren der nächsten §§ gemeint.

### 24. Kettenbruchmethode und Konsekutionsschritte

Es liegt nahe, die in § 23 genannte Addition als Spezialfall einer allgemeineren Addition der Grundvektoren  $a = (10) - (00)$  und  $b = (01) - (00)$  aufzufassen. Man findet dann zunächst, indem man geometrische Addition durch  $\wedge$  bezeichnet:

$$(11) = a \hat{+} b, (21) = a \hat{+} (11), (12) = b \hat{+} (11) \text{ usw.}$$

Man kann dieses Weiterschreiten im Gitter als eine Verwandlung des ursprünglichen Parallelogramms  $[ab]$  auffassen, bei welcher jeweilig die eine Seite etwa  $q_2$  erhalten, die andere etwa  $q_1$  aber durch die Summe der beiden ersten ersetzt wird. Die Verallgemeinerung besteht darin, ein gewisses Multiplum ( $\lambda$ -faches) der ersten Seite  $q_1$ , zur zweiten  $q_2$  zuzufügen und jenen Ersatz mit der Summe  $\lambda q_1 \hat{+} q_2$  vorzunehmen. Bei GOLDSCHMIDT <sup>2)</sup> ist stets  $\lambda = 1$ . Dagegen

<sup>1)</sup> Vgl. H. BAUMHAUER, Diese Fortschritte **1**, 26, 1911.

<sup>2)</sup> Auch E. SOMMERFELDT, Centralbl. f. Min. 1903, S. 537.

läßt unsere Verallgemeinerung sich verbinden mit der kettenbruchmäßigen Zurückführung komplizierter Flächen auf einfache.

Rein rechnerisch hatte bereits LIEBISCH <sup>1)</sup> die Kettenbrüche zur Entwicklung der Flächen einer Zone benutzt, aber bei SOMMERFELDT tritt der Zusammenhang mit der Gitterlehre hervor durch die geometrische Deutung. Für diese sei die  $\lambda$ -fache Addition eines Vektors kurz „Konsekution“ genannt.

Man kann von einem ganz komplizierten Punkt des binären Gitters (etwa zu den Koordinaten 82 und 71 gehörig) mittels der Konsekutionsschritte (also von einer hohen Normalreihe zu den niederen herabschreitend) zum Punkt 11 mit den Koordinaten 10, 01 zurückgelangen. Es gibt dann das Kettenbruchverfahren sogar einen besonders kurzen Weg an, wie dies geschehen kann <sup>2)</sup>. Ferner hat SOMMERFELDT eine Verallgemeinerung dieser Methode vom 2-dimensionalen Gitter auf das 3-dimensionale angegeben; es tritt dann die Körperdiagonale des Parallelepipedes an die Stelle der einfachen Parallelogrammdiagonale, und an Stelle der zwei Flächenstreifen unserer ebenen Figur treten drei räumliche Streifen, die je über einem der Achsenfelder ab, bc, ca liegen und der letzten Achse (also zu c resp. a resp. b) parallel laufen. Daß diese zur Gruppe vervollständigten Schritte identisch werden mit der Gruppe der zonalen Deduktionschritte, ist klar. Denn es können ja, solange die „Multiplizitäten“  $\lambda$  ganzzahlig sind, auch nur wieder ganzzahlige Gitterpunkte erreicht werden <sup>3)</sup>.

Das Verfahren läßt eine Modifikation dadurch zu, daß man außer der gewöhnlichen Abspaltung von ganzen Zahlen auch eine den wahren Wert überschreitende Annäherung in Betracht ziehen kann, so daß ein echter Bruch subtrahiert werden müßte, um zum wahren Wert überzugehen. Durch diese „überschreitenden Konsekutionsketten“, ergibt sich z. B. für den Bruch  $11/3$  folgendes:

$$\frac{11}{3} = 4 - \frac{1}{3} : \quad \frac{11}{3} = 4 - \frac{1}{4 - 1 \frac{1}{1}}$$

(Einmalige Zerspaltung)    (Zweimalige Zerspaltung)

<sup>1)</sup> LIEBISCH, Geometr. Kristallogr. 1881, S. 29.

<sup>2)</sup> Das Auffinden des „absolut kürzesten“ wird dadurch etwas erschwert, daß außer den gewöhnlichen Kettenbrüchen noch die „überschreitenden“ des § 24 herangezogen werden können.

<sup>3)</sup> Die vorher erwähnte Inhaltskonstanz der konsekutiven Parallelogramme kommt analytisch darin zum Ausdruck, daß die Substitutionsdeterminante in der Rekursionsformel für die Kettenbrüche der Einheit gleich wird. Es deutete SOMMERFELDT die Inhaltskonstanz der Parallelepiede, welche zu den Vektorentripeln gehören, durch eine Rekursionsformel der allgemeinen (ternären) Kettenbrüche (Centralbl. f. Min. 1903, S. 540). Diese Rekursionsformel setzt für ihre Anwendung zwei Vektorentripel voraus, aus denen zunächst als erster der Vektor Nr. 7 und dann immer höhere abgeleitet werden. Diese Siebenzahl korrespondiert gerade dem Heptaparalleloeder, das durch Abstumpfen der Kanten (resp. Ecken) zu immer komplizierteren Flächen führt.

In diesem Fall ist also der Kettenbruch kürzer als der gewöhnliche. Die Ecke 01 schiebt sich jetzt um die vier Einheiten, d. h. bis nach 41 in einem und demselben Parallelstreifen weiter (vgl. Fig. 6); man nennt dies „Nebenschritte der Deduktion“; dann erst erfolgt ein „Hauptschritt“, bei welchem die Höhe des Parallelogramms kleiner, dieses aber dafür länger gemacht wird.

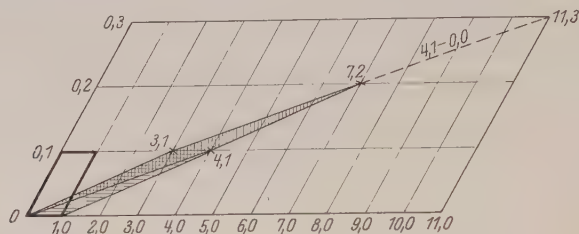


Fig. 5. Näherungs-Vektorenpaare für 11:3. 3,1 erste unterschreitende, 4,1 erste überschreitende Annäherung.

## 25. Ternäre Kettenbrüche zur Bewertung innerhalb der Normalreihen

Liegen drei noch so hochzahlige Indizes vor, z. B.  $h:k:l=13:7:5$ , so kann man dadurch einfachere Näherungswerte gewinnen, daß man  $\frac{h}{l}$  und  $\frac{k}{l}$  wie früher (§ 24) in eine ganze Zahl plus einem echten Bruch  $\frac{h_1}{l_1}$  und  $\frac{k'}{l'}$  umwandelt, jetzt aber einen gemeinsamen Nenner in beiden Brüchen durch Erweitern einführt, etwa  $l_1 \cdot l'$ .

Mit den so aus  $h_1, l_1, k', l'$  gewonnenen drei Zahlen kann man die analoge Vereinfachung nochmals vornehmen und so bis herab zum Elementarparalleloiped kettenartige Dreiersymbole ausrechnen, die geometrisch eine schrittweise Transformation der Achsenelemente symbolisieren. Obiges Beispiel liefert:

$$\begin{aligned} 1) \dots \frac{h}{l} &= \frac{13}{5} = 2 + \frac{3}{5} = 2 + \frac{3/2}{5/2} \\ 2) \dots \frac{k}{l} &= \frac{7}{5} = 1 + \frac{2}{5} = 1 + \frac{1}{5/2} \quad \left( \text{Wegen } \frac{k}{l} \text{ war in } \frac{h}{l} \text{ die Erweiterung einzuführen } \frac{3}{5} = \frac{3/2}{5/2} \dots 3) \right) \end{aligned}$$

Nunmehr sind die obigen  $h_1, l_1, k', l'$  auf das Verhältnis  $5:3:2$  zurückgeführt, wobei man von  $\frac{5}{2}$  und  $\frac{3}{2}$  wiederum ganze Zahlen abspalten kann. Man setze also:

$$\left. \begin{array}{l} h_1 = \frac{5}{2} = 2 + \frac{1}{2} \\ l_1 = \frac{3}{2} = 1 + \frac{1}{2} \end{array} \right\} \text{ und substituiere dies in 2), sowie in den den ge-} \\ \left. \begin{array}{l} h' = \frac{3}{2} = 1 + \frac{1}{2} \\ k' = \frac{3}{2} = 1 + \frac{1}{2} \end{array} \right\} \text{mäß 3) umgeformten Wert 1),}$$

$$\text{so entsteht } \frac{h}{l} = 2 + \frac{1 + \frac{1}{2}}{2 + \frac{1}{2}} \\ \frac{k}{l} = 1 + \frac{1}{2 + \frac{1}{2}}$$

Je nachdem man die an erster Stelle stehenden ganzen Zahlen als Näherungswerte betrachtet, oder die dahinter stehenden noch hinzunimmt, erhält man ein erstes oder ein verbessertes zweites Näherungstriple (durch die gestrichelten Linien angedeutet); auch kann man die hinterste Zahl nochmals zerlegen ( $2 = 1 + 1$ ) und so ein drittes Triple vor die Endwerte vorschalten. So ergeben sich folgende Näherungssymbole:

Nr. 1)  $2:1:1$ ; Nr. 2)  $5:3:2$ ; Nr. 3)  $8:4:3$ . Endwert  $13:7:5$ .

Über kompliziertere Beispiele vergleiche man die Publikationen von E. SOMMERFELDT (1904) und F. HAAG von 1906 ab<sup>1)</sup>, aus denen noch folgendes über den Fall  $h:k:l = 121:72:61$  entnommen sei: Es läßt sich ein der Staffelrechnung der Kettenbrüche ähnliches Schema aufstellen, in welchem die mittleren Kolonnen II, III, IV die konsekutiven Triple  $h_i:k_i:l_i$  bedeuten, während die Kolonne I die aus  $\frac{m_i}{p_i}$  abgespaltenen ganzen Zahlen und die Kolonne V ebenso die aus  $\frac{n_i}{p_i}$  abgespaltenen der Reihe nach enthält (d. h. die „Multiplizitäten“  $\lambda$ ).

I	II	III	IV	V
1	121	61	72	1
5	61	11	60	5
2	11	5	6	1
5	5	1	1	1
Summe 13			Summe 8	

Das nächste Schema zeigt, wie von den Grundelementen (100), (010), (001) aus das Element 121.72.61 linear mittels obiger Multiplizitäten  $\lambda$  abgeleitet wird, wobei deren Summe ( $13 + 8 = 21$ ) angibt, das die Regel des doppelten Zonenverbandes zur Herleitung des Endelements 21 mal anzuwenden ist.

<sup>1)</sup> Besonders F. HAAG, Zeitschr. f. Krist. 1908, Bd. 45, S. 63.



$$\begin{array}{rcl}
 (111) & = & 1 \cdot (100) \quad + 1 \cdot (010) \quad + (001) \\
 (10.6.5) & = & 5 \cdot (111) \quad + 5 \cdot (100) \quad + (010) \\
 (22.13.5) & = & 2 \cdot (10.6.5) \quad + 1 \cdot (111) \quad + (100) \\
 (121.72.61) & = & 5 \cdot (22.13.11) + 1 \cdot (10.6.5) + (111) \\
 \text{Sa.} & = & 13 \qquad \text{Sa.} = 8
 \end{array}$$

Besonders wird eine Abkürzung des Weges dadurch erreicht, daß eine größere Anzahl von Ordnungen der Normalreihe (§ 23) gleichzeitig durch einen Konsekutionsschritt „durchbohrt“ werden kann. Als Werkzeug dieses „Einbohrens“ können die sechs Vektoren gelten, welche den jeweiligen (also intermediären) Endwert mit der „schon durchbohrten“ Gebietspartie verbinden, was rechnerisch durch die erwähnte Rekursionsformel geschieht. Dieses „Werkzeug“ liefert bei jeder einzelnen Anwendung einen Vektor an das Anfangsgebiet — als das völlig determinierte — ab; es fügt statt dessen in dem höheren Gebiet (also auf der anderen, dem Anfangsgebiet entfernten Seite) den letzten „jeweiligen Endwert“ in seinen eigenen Mechanismus ein und schafft einen neuen intermediären Endwert. Dieses „Einbohren“ in das Gitter entspricht in geometrischer Verwandtschaft völlig dem immer weiteren Abstumpfen des Heptaparalleloeders bei der Ableitung komplizierterer Flächen, die als weniger stabil bezeichnet werden dürfen.

## 26. Reihenfolge und Rangordnung der Kristallformen im Verhältnis zum Raumgitter

Vom Neunzonenkörper ausgehend kann man im regulären System von kubischem, oktaedrischem oder dodekaedrischem Typus sprechen, je nachdem der einen oder anderen dieser Formen die größere Wachstumsstabilität entspricht. Meist pflegt man als Ursache die von der Gruppe abhängige Netzdichte zu betrachten; ohnehin folgt schon aus den Übertragungsprinzipien des Abschnittes 2, daß im triklinen System Flächen, die nach ihren Indizes z. B. dem gleichen affin deformierten Dodekaeder {110} angehören, ganz verschiedene Stabilität besitzen können<sup>1)</sup>. Daher kann man eine Einteilung innerhalb des triklinen Systems auf die relative Stabilität begründen, obgleich die Symmetriellehre (auch die triperiodische) keine Unterfälle des triklinen Systems zu unterscheiden lehrt. Auch

<sup>1)</sup> Von anderen Gesichtspunkten ausgehend sind die russischen Mineralogen zu Schlüssen gelangt, die sich denen des Textes nähern. Man vgl. z. B. W. SOKOLOW u. D. ARTEMIEW, Direkte tabellarische Ablesung der Netzdichtigkeiten der Kristallflächen. Zeitschr. f. Krist. 1911, Bd. 48, S. 376. — E. von FEDOROW, Vollendung in der Entwicklung des Begriffs des kanonischen Paralleloeders. Ibid. 1911, Bd. 48, S. 400.

existiert nach der Rangordnung der Flächen im triklinen System genau so der kubische, oktaedrische und dodekaedrische Typ wie im regulären und ebenso auch nach den Orientierungsmöglichkeiten des Neunzonenkörpers. Nur deshalb, weil orientierte Symmetrieelemente fehlen, fehlt auch die Möglichkeit in der reinen Symmetrielehre, solche Unterschiede zum Ausdruck zu bringen. Der folgende Abschnitt 27 gibt an, wie die verschiedenen Stellungen auseinander hervorgehen.

## 27. Unterteilung der triklinen Raumgitter

Für ein einfaches <sup>1)</sup> triklinen Gitter soll zunächst bewiesen werden, daß es sich als innenbesetztes Gitter auffassen läßt, wenn man die ursprüngliche Deutung so ändert, daß die Gitterelemente, welchen die alten Symbole  $(\bar{1}01)$  zukommen, in die neuen  $(100)$  übergehen, wobei

$$\begin{array}{ll} (010) & (010) \\ (1\bar{1}1) & (001) \end{array}$$

das neue Einheitselement  $111$  bis auf einen Nichtprimitivfaktor <sup>2)</sup> mit dem alten Element  $001$  identisch sein soll.

Das neue Einheitselement wird durch eine Addition der gleichstelligen Indizes berechnet, d. h. der im obigen Symboltripel vertikal untereinanderstehenden Indizes. Dadurch wird zugleich über die Nichtprimitivität entschieden. Man bildet also

$$\bar{1} + 0 + 1 = 0; 0 + 1 + \bar{1} = 0; 1 + 0 + 1 = 2.$$

Dem hierdurch ermittelten Symbol  $002$  zufolge (statt  $001$ ) ist der Nichtprimitivitätsfaktor  $= 2$ . Dies besagt, daß die Körperdiagonale des neuen Hexaids sich aus zwei primitiven Strecken zusammensetzt: daß also das Gitter innenbesetzt ist. Man beachte noch, daß dementsprechend die Transformationsdeterminante  $\Delta$  den Wert  $\Delta = 2$  hat.

In ähnlicher Weise läßt sich zeigen, daß man ein einfaches triklinen Gitter auch als flächenbesetztes auffassen kann, wenn man die Flächen, welche die ursprünglichen Symbole  $(2\bar{1}0)$ ,  $(010)$ ,  $(0\bar{1}2)$  tragen, als  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$  auffaßt und von den geometrischen Summen dieser Flächen fordert, daß sie sich paarweise im alten und neuen System entsprechen. Mit anderen Worten: Da  $(2\bar{1}0) + (010) = (200)$  durch gleichstellige Addition der Indizes entsteht, so bedeutet dieses nichtprimitive Symbol, daß die Flächendiagonale in ihrer Mitte einen Gitterpunkt tragen muß. Ebenso ergibt sich aber das Summensymbol der beiden anderen Grundpaare als nichtprimitiv, sondern mit 2 be-

<sup>1)</sup> Einfach heißt ein hexaidischer Elementarkörper, wenn er nur in seinen Ecken Gitterpunkte trägt; er heißt „flächenbesetzt“ oder „innenbesetzt“, je nachdem er auch in den Flächenzentren oder dem Innenzentrum Gitterpunkte trägt.

<sup>2)</sup> Über den Nichtprimitivfaktor vgl. E. SOMMERFELDT, Geom. Krist., Leipzig 1906, S. 55, § 76; JUNGHANN, N. Jahrb. f. Min. 1881, Beil.-Bd. I, S. 379 führt statt dessen den „Polfaktor“ ein.

haftet. Denn so lautet  $(010) \hat{+} (0\bar{1}2) = (002)$  und  $(2\bar{1}0) \hat{+} (0\bar{1}2) = (2\bar{2}2)$ . Folglich sind alle drei Flächenmitten des neuen Grundprismas mit Gitterpunkten besetzt. Diesmal ist  $\Delta = 4$ .

Auch läßt sich dem Heptaederparalleloeder eine „hexagonal-artige“ Stellung geben, sobald man es als Kubooktaeder ansieht. — Außerdem kann man von dem „Prinzip der erlaubten Abänderung“ Gebrauch machen und sogar krummflächige „14-Zeller“ dadurch in Betracht ziehen (vgl. das Literaturverzeichnis).

## Abschnitt 4: Projektionen

### 28. Allgemeines und Verhalten im Unendlichen

Zwar ist die Gruppe derjenigen Transformation, durch welche das Unendlichferne in Ruhe gelassen wird (also der affinen), naturwissenschaftlich viel wichtiger als die umfassendere Gruppe, durch welche er transformiert wird (d. h. die projektive). Bei Kristallprojektionen bedingt aber oft ein Wechsel der Projektionsebene zugleich ein Vertauschen unendlich ferner Elemente mit endlichen. Z. B. werden in der gnomonischen Projektion die Orte aller derjenigen Flächen im Unendlichen wiedergegeben, die senkrecht auf der Projektionsebene stehen<sup>1)</sup>. In der Linearprojektion rückt nur eine einzige Fläche ins Unendliche, das ebenso wie in (der gnomonischen<sup>2)</sup>) als gerade Linie aufzufassen ist. Das Unendlichferne der stereographischen Projektion aber ist punktförmig (Abbild eines unendlich kleinen Breitenkreises um den Südpol), daher geht nur eine Fläche „verloren“, wenn man Polfiguren stereographisch projiziert. Der untere Teil der südlichen Hemisphäre wird außerdem sehr stark verzerrt.

### 29. Linearprojektion und Verwandtschaft zur gnomonischen

#### Baryzentrische und triäquivalente Bilder als Spezialfälle

Ein und dasselbe Vierseitsnetz kann als allgemeinster Fall der linearen sowie auch der gnomonischen Projektion aufgefaßt werden: denn die Zonenpunkte  $P, Q, \dots$  der Linearprojektion (d. h. die

<sup>1)</sup> Die allgemeinste projektive Ebene ist ein sogenanntes MÖBIUS'sches Blatt; (FELIX KLEIN, Elementarmath. v. höh. Standpunkt II p. 19 ff. 114 1925); da aber der Kristallograph meist vereinfachende Spezialisierungen vornimmt (z. B. GADOLIN's Methode der Doppelpunkte), kommt für ihn dies kaum in Betracht.

<sup>2)</sup> In der gnomonischen ist es anschaulich als Abbild des Kugeläquators von einem „Unendlichkeitskreis“ zu sprechen, der aber doch (wegen Radius  $r = \infty$ ) auch als ausgeartete Gerade gilt.

„Sektionspunkte“) haben ihr Analogon in den Flächenorten  $N_p$ ,  $N_q$ , ... der gnomonischen Projektion. Daher ist die Deutung der einzelnen Punkte eine reziproke, wenn auch der Typus beider Gesamtkonfigurationen gleich ist. Z. B. im regulären Neunzonenkörper gnomonisch projiziert, lassen sich die Flächenpole von  $\{111\}$  auch als Sektionspunkte für die Linearprojektion der Kanten  $[111]$  benutzen.

Der Vorzug der gnomonischen Projektion, daß sie besonders leicht die Zonenverbände zu konstruieren gestattet<sup>1)</sup>, bleibt auch in dem einfachsten Spezialfall bestehen, in welchem man drei ihrer Grundpunkte als Ecken eines gleichseitigen Dreieckes, den vierten als dessen Schwerpunkt annimmt. Bei dieser Wahl kann sie zugleich als baryzentrische Projektion und als „triäquivalente“ angesehen werden, da der „Summenpunkt“ (d. h. derjenige, welcher sich aus 100, 010, 001 durch Summation der gleichstelligen Indizes ergibt) identisch mit dem Schwerpunkt und Zentrum des gleichseitigen Grunddreiecks sein muß.

Wäre in Fig. 3 b das Grunddreieck  $ABC$  gleichseitig, so würden  $\dot{A}$ ,  $\dot{B}$ ,  $\dot{C}$  in den Seitenmitten dieses Dreiecks liegen,  $\dot{A}\dot{B}$ ,  $\dot{B}\dot{C}$ ,  $\dot{C}\dot{A}$  wären den Seiten  $AB$ ,  $BC$ ,  $CA$  parallel. Dies wäre die einfachste Figur der gномо-baryzentrischen Projektion. Sobald Dreieck  $ABC$  nicht genau gleichseitig ist, gelangt man schon zum allgemeinsten Fall der Netzkonstruktionen durch fortgesetzte harmonische Teilung. Hierfür beginne man z. B. mit der Seite  $AB$  des Grunddreiecks. Außer ihren Endpunkten kennt man noch den auf der Geraden  $CE$  liegenden Punkt  $\dot{C}$ . Konstruiert man zu  $ABC$  den vierten harmonischen Punkt  $\dot{D}$ , so bildet das Punktpaar  $\dot{C}\dot{D}$  ein verallgemeinerndes Analogon zu dem Mittelpunkt und dem unendlich fernen Punkt der Geraden  $AB$ . Um für das Abweichen des Punktes  $\dot{C}$  gleichsam eine anschauliche Ursache zu besitzen, lege man den Punkten  $ABC$  ungleiche Gewichte bei, und zwar sei deren Verhältnis derart, daß die Abweichung gerade durch die Regel des Schwerpunkts (oder die hierbei identische des Hebels) erklärt wird<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Zonenkreise der Kugel, welcher der Kristall als typisches Polyeder umschrieben sei, projizieren sich als gerade Linien. Um dies besonders anschaulich zu machen, legt man häufig die Projektionsebene tangential an den Nordpol der Konstruktionskugel, deren N-S-Achse die Normale der (001)-Ebene des Kristalls bildet. — Der Abstand  $d$  eines projizierten Flächenpoles  $\dot{p}$  vom Nullpunkt (also dem N-Pol) hat seinen sphärischen Ausdruck in der trigonometrischen Tangente des Winkels  $\varphi$ , der auf der Konstruktionskugel zwischen dem Flächenpol  $\dot{P}$  und dem Null(=N-S)-Strahl sich befindet.

Es wird also  $d = \overline{p0} = \operatorname{tg} \varphi = \operatorname{tg} \dot{P}N$ .

<sup>2)</sup> Der unendlich ferne Punkt erlangt hierbei das Gewicht 0; wie ja auch ein unendlich kleines Gewicht, falls es an einem unendlich langen Hebel wirkt, sich in Gleichgewicht setzen kann mit einem endlichen Gewicht. Andererseits darf mit un-



Also wenn z. B. die linke Hälfte von AB etwas kleiner ist, als die rechte, so sei links daß größere Gewicht angebracht. Hierdurch werden drei Verhältniszahlen  $m$ ,  $n$ ,  $p$  rein lagengeometrisch festgelegt und man kann noch festsetzen:  $m + n + p = 1$  als einfachsten Absolutwert.

Statt der Cartesischen Koordinaten wählt man meist Dreieckskoordinaten<sup>1)</sup> in diesem Spezialfall.

### 30. Dreieckspolaren

In der Linearprojektion ist der Begriff „Dreieckspolare“ eines Punktes z. B. des Einheitspunkts  $O' = E$  besonders wichtig; ihn erläutert folgende Konstruktion, bezogen auf das Grunddreieck ABC der Fig. 3b. Die durch E gelegten Ecktransversalen mögen die Gegenseiten in drei Punkten  $\dot{A}$ ,  $\dot{B}$ ,  $\dot{C}$ , treffen, deren Verbindungsgeraden  $\dot{A}\dot{B}$ ,  $\dot{B}\dot{C}$ ,  $\dot{C}\dot{A}$  die Gegenseiten in drei Punkten  $\ddot{A}$ ,  $\ddot{B}$ ,  $\ddot{C}$  schneiden. Diese müssen auf einer geraden Linie liegen, und sie ist die Dreieckspolare  $\ddot{A}\ddot{B}\ddot{C}$  von  $E = O'$ . Man kann auch, wenn diese Polare gegeben ist, umgekehrt den Pol finden, indem man  $\dot{A}$ ,  $\dot{B}$ ,  $\dot{C}$  als die Punkte konzentriert, welche  $\ddot{A}$ ,  $\ddot{B}$ ,  $\ddot{C}$  X, Y, Z von den Ecken des Grunddreiecks harmonisch trennen<sup>2)</sup>.

Der Beweis für diese Konstruktion wird nach vektoriellen Methoden in § 40 geliefert; im übrigen vgl. z. B. SALMON-FIEDLER Lehrb. d. analyt. Geometrie. Leipzig 1873. Kap. 1. Man muß diese Art von Polaren unterscheiden von denjenigen, welche sich auf den Grundkreis als invariant bleibendes Element beziehen. Spezieller ausgedrückt:

In der gnomonischen Projektion gelangt man von vier Grundpunkten A, B, C, E (resp. von deren 6 Zonen) durch einen ersten Ableitungsschritt des doppelten Zonenverbandes zu den ersten Zurückleitungen  $\dot{A}$ ,  $\dot{B}$ ,  $\dot{C}$ . Der zweite Ableitungsschritt

endlich fernen Punkten wie mit Strecken gerechnet werden. — Befindet sich innerhalb einer Grundstrecke der Drehpunkt eines zweiarmigen Hebels und auf ihrer Verlängerung der eines einarmigen, so teilen diese Drehpunkte harmonisch die Grundstrecke, falls beide Hebel gleiches Übersetzungsverhältnis haben, so daß harmonische Zuordnung durch Zeichenumkehr symbolisierbar erscheint.

<sup>1)</sup> E. SOMMERFELDT gab im Anschluß an die gleichseitigen Dreieckskoordinaten ein graphisches Verfahren auf baryzentrischer Grundlage für die Petrographie an: es diente dazu, das Magma eines Gesteins in graphische Beziehung zu setzen zu drei chemischen Grundradikalen der kristallisationsfähigen Mineralbestandteile (Centralbl. f. Min. 1907, S. 134).

<sup>2)</sup> Der Zusammenhang der allgemeinen Dreieckskoordinaten mit der gnomonischen Projektion kann aus Fig. 3b erschlossen werden: Liegen  $\ddot{A}\ddot{B}\ddot{C}$ , die Unendlich-fernen auf BC, CA, AB, so sind  $\dot{A}$ ,  $\dot{B}$ ,  $\dot{C}$  die Mittelpunkte dieser Grundlinien. Anderenfalls heißen sie passend „Symmetralpunkte“, denn sie sind stets die zu den Mittelpunkten analogen ausgezeichneten Punkte der „deformierten Symmetrie“.

liefert zunächst drei neue Verbindungszonen  $\bar{C}B$ ,  $\bar{B}A$ ,  $\bar{A}C$ , die zusammen mit den 6 ersten Zonen das bilden, was TSCHERMAK den „Neunzonenkörper“ nennt vgl. § 12 und § 15. Sodann liefert dieser Schritt des doppelten Zonenverbandes 6 neue Flächen, deren drei im Fall eines gleichseitigen Grunddreiecks  $ABC$  auf den Geraden  $AB$ ,  $BC$ ,  $CA$  unendlich fern liegen würden (Fig. 31b). Hier liegen sie auf ihrer gemeinsamen Geraden dort, wo diese zum Schnitt mit  $AB$ ,  $BC$ ,  $CA$  kommt.

Vgl. G. TSCHERMAK, Lehrb. d. Min. 6. Aufl., Wien 1905, Kap. I, sowie Zeitschr. f. Krist. 39, 1902.

(In den späteren Auflagen seines Lehrbuchs benutzt TSCHERMAK den Neunzonenkörper nicht direkt).

FEDOROW drückt das polare Verhältnis der gnomonischen zur linearen Projektion wie folgt aus <sup>1)</sup>: Die Linearprojektion einer Fläche ist die Polare der gnomonischen Projektion derselben Fläche in bezug auf den imaginären Kreis der Projektivität, und umgekehrt ist die Linearprojektion einer Kante der Pol der gnomonischen Projektion derselben Kante in bezug auf jenen Kreis.

Man gelangt zu einer reellen Ausdrucksweise, z. B. mit Fig. 158 in SCHLEEDE'S- u. SCHNEIDER'S Lehrbuch <sup>2)</sup> dadurch, daß dort der Grundkreis der Reziprozität eingezeichnet wird.

### 31. Kreisteilungsgleichung des Unendlichkeitskreises in Analogie mit den Einzelsymbolen der Symmetrie

In dem gnomonischen Schwerpunktsriß des § 29 ist sehr interessant das Verhalten der unendlich fernen Geraden in ihrem Schnitt mit irgendeinem Kreis. Sei letzterer zunächst in rechtwinkligen Koordinaten gegeben durch die Gleichung

$$(\xi - a)^2 + (\eta - b)^2 = r^2 \dots 1).$$

Um homogene Ausdrücke zu erlangen, setze man

$$\xi : \eta : 1 = x : y : t \dots 2),$$

so lautet die Gleichung dieses Kreises, in homogenen rechtwinkligen Koordinaten:

$$(x - at)^2 + (y - bt)^2 = r^2 t^2 \dots 3).$$

Die Gleichung der unendlich fernen Geraden aber lautet  $t = 0 \dots 4).$

Ihr Schnitt mit dem Kreis 3) wird also dadurch gefunden, daß in Gleichung 3) alle Glieder, die  $t$  enthalten, gestrichen werden, so daß

$$x^2 + y^2 = 0, t = 0 \dots 5)$$

für die Schnittpunkte gilt.

Wegen der Tatsache, daß sowohl der Radius des Kreises, wie auch die Koordinaten seines Mittelpunkts in der Gleichung 5) fehlen, schneidet jeder beliebige Kreis die unendlich ferne Gerade in den gleichen zwei Punkten, deren Koordinaten durch

<sup>1)</sup> E. v. FEDOROW, Zeitschr. f. Krist. 1892, Bd. 21, S. 625. Zunächst gilt sein Resultat nur für das reguläre System. Es soll sich auf alle Systeme übertragen lassen, wenn der imaginäre Kreis „richtig“ bestimmt wird, d. h. so wie FEDOROW in der ersten *anal. krist. Studie* beschrieben haben will, die aber nur in russischer Sprache erschienen ist. Deutsche Leser finden in SALMON-FIEDLER'S Lehrbüchern derartige Methoden sowie z. B. in H. WIENER'S Lehrb. d. darstellenden Geometrie 1884.

<sup>2)</sup> A. SCHLEEDE u. E. SCHNEIDER, Röntgenspektroskopie 1929. Bd. 2, S. 44.

$$\frac{x}{y} = \pm \sqrt{-1}, t = 0 \dots 6)$$

bestimmt sind; 6) und 5) sind identisch.

Gilt dies noch für homogen geschriebene rechtwinkliche Koordinaten, so fragen wir jetzt nach den Dreieckskoordinaten des § 29 für obige Punkte 6), die man „imaginäre Kreispunkte“ nennt. Es transformieren sich die  $x, y, t$  in neue Koordinaten  $x_1 : x_2 : x_3$  (die nicht mehr die imaginäre Einheit unmittelbar enthalten, sondern statt ihrer eine imaginäre Kubikwurzel der Einheit; sie sei  $\omega$  genannt.

Wenn demnach  $\omega = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{-3}$  ist, so wird die konjugiert imaginäre Kubikwurzel  $\omega^2$ , indem

$$\omega^2 = \left(-\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{-3}\right)^2 = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{-3}$$

und es folgt<sup>1)</sup>  $x_1 : x_2 : x_3 = 1 : \omega : \omega^2$  für den einen und  $x_1 : x_2 : x_3 = 1 : \omega^2 : \omega$  für den anderen der beiden Kreispunkte<sup>1)</sup>.

Hieraus folgt, daß in homogenen Dreieckskoordinaten sich die unbestimmten (d. h. unendlich fernen) Kreispunkte genau so ausdrücken, wie es die kristallographische Triäquivalenzbedingung angibt. — Dieser dem Nichtmathematiker paradox scheinende Befund läßt sich vielleicht durch folgende Bemerkung „anschaulicher“ machen: In dem Bestreben die allgemeinste Form durch die denkbar einfachsten Symmetriesymbole zu beschreiben, gelangt man schließlich zu einer solchen Allgemeinheit, wie die Algebra sie gerade für die Symmetrie der unbestimmten Größen anwendet: Genetische Drehung und Wiederholungsexponent tritt in Parallele zu dem unbestimmten (imaginären) Wurzelwert  $\omega$  der Zahl Eins, der bei  $n$ -facher Wiederholung der Äquivalenzbedingung für  $\omega$  genügt. Diese in der Kreisteilungslehre genau so wie in der kristallographischen Symmetriellehre lautende Symbolik besagt, daß die  $n$ -fach wiederholte genetische Drehung  $\omega$  sich auf die Identität reduziert.

### 32. Die Gruppe, welche den Einzelwerten eines Doppelverhältnisses entspricht

Ein Doppelverhältnis ist 6-wertig entsprechend dem folgenden Schema.

Schema 3

1. Schicht	1. Reihe	$(1234) = (2143) = (3412) = (4321) = \lambda_a$
	2. „	$(2134) = (1243) = (4312) = (3421) = \frac{1}{\lambda_a}$
2. Schicht	3. „	$(2314) = (1423) = (4132) = (3241) = \lambda_b = \frac{\lambda_a - 1}{\lambda_1}$
	4. „	$(3214) = (4123) = (1432) = (2341) = \frac{1}{\lambda_b} = \frac{\lambda_a}{\lambda_a - 1}$
3. Schicht	5. „	$(3124) = (4213) = (1342) = (2431) = \lambda_c = \frac{1}{1 - \lambda_a}$
	6. „	$(1324) = (2413) = (3142) = (4231) = \frac{1}{\lambda_c} = 1 - \lambda_a$

Die Benennungen vergleiche man mit Schema 2.

<sup>1)</sup> Näheres vgl. in G. SALMON, Analyt. Geometrie d. höheren ebenen Kurven. Deutsch von W. FIEDLER. Leipzig 1873. S. 6.

Man beachte <sup>1)</sup>, daß

$$\lambda_a \cdot \lambda_b \cdot \lambda_c = -1 \dots \dagger).$$

Für einen ganz beliebigen Winkel  $\omega$  hängen die sechs  $\lambda$ -Werte isomorph mit den trigonometrischen Funktionen zusammen <sup>2)</sup>. Harmonische Lage tritt ein, wenn eine der Zeilen den Wert  $-1$  annimmt, etwa  $\lambda_a = -1$ . Die anderen Werte lauten dann:

$$\lambda_b = 2, \lambda_c = \frac{1}{2}.$$

Wenn  $\lambda_a = \lambda_b$ , so wird auch  $\lambda_c$  diesen beiden gleich, daher kann wegen „Triäquivalenz“ der Index weggelassen werden. Da hierbei  $\lambda^3 = -1$  (wegen  $\dagger$ )) so folgt <sup>1)</sup>

$$\lambda = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{-3} \dots *).$$

Dieser Fall heißt auch äquianharmonisch. Bezieht man die soeben mit 1—4 bezeichneten Elemente auf Raumpunkte derart, daß

$$1 = A - B, 2 = C - D, 3 = B - C, 4 = A - D \dots \dagger),$$

dann lassen sich die sechs verschiedenen Werte an einen Tripelquotienten knüpfen, der seiner Sechswertigkeit nach in (I, II, III) a, b gesondert ist:

	I	II	III
a)	(A—B) (C—D) (B—C) (A—D)	(A—B) (C—D) (B—C) (A—D)	(B—C) (A—D) (C—A) (B—D)
b)	(B—C) (A—D) (C—A) (B—D)	(C—A) (B—D) (A—B) (C—D)	(A—B) (C—D) (B—C) (A—D)

Wird hier  $I^a = II^b = III^a$  und andererseits  $I^b = II^a = III^b$  so liegt der triäquivalente d. h. äquianharmonische Fall von.

### 33. Travis'scher Transporteur

Der TRAVIS'sche Transporteur <sup>3)</sup> läßt in sehr einfacher Weise sich auf den Fall anwenden, in welchem von vier als Projektionspunkte gegebenen Flächen einer Zone die Indizes festgelegt werden sollen. Sind die Indizes von dreien schon bekannt, so findet man für die

<sup>1)</sup> Durch Ausrechnen der dritten Potenz bestätigt sich Gleichung  $\dagger$ ) nachträglich.

<sup>2)</sup> Dieser Zusammenhang drückt sich durch folgendes Schema aus:

$\lambda$	$1 - \lambda$	$\frac{1}{\lambda}$	$\frac{\lambda - 1}{\lambda}$	$\frac{1}{1 - \lambda}$	$\frac{\lambda}{\lambda - 1}$
korespondiert $\cos^2 \omega$	$\sin^2 \omega$	$\operatorname{cosec}^2 \omega$	$\sec^2 \omega$	$-\operatorname{ctg}^2 \omega$	$-\operatorname{tg}^2 \omega$

<sup>3)</sup> CH. TRAVIS, Graphische Anwendung des Doppelverhältnisses auf kristallographische Aufgaben. Zeitschr. f. Krist. 1910, Bd. 47, S. 58.



vierte Fläche zwei Indizes, etwa  $h$ ,  $k$  durch Einstellen des Transporteurs. Den dritten „1“ findet man nach der Zonengleichung  $h\eta + k\kappa + l\lambda = 0$ , denn indem  $\eta$ ,  $\kappa$ ,  $\lambda$  durch schematische Multiplikation von zwei Flächen der Zone gefunden wird, ist  $l$  die einzige Unbekannte in der Gleichung.

Während die ähnlichen Hilfsmittel, z. B. der HECHT'sche stereographische Transporteur<sup>1)</sup> Kreise benötigen, besteht der TRAVIS'sche lediglich aus geraden Linien, was für Fälle, die hohe Genauigkeit erfordern, ein großer Vorteil ist. Solche Fälle liegen heute bei der Ausmessung von Röntgendiagrammen häufig vor. Auf die sehr umfangreiche Literatur über graphische Berechnungen kann hier nur hingewiesen werden.

### 34. Allgemeinste homogene Koordinaten

In der Ebene definiert man die allgemeinsten homogenen Koordinaten in bezug auf ein Grunddreieck für irgend einen Punkt  $P = x, y, z$ , durch seine Abstände von den Seiten  $x=0, y=0, z=0$  des Grunddreiecks, nachdem jeder Abstand noch mit einer völlig willkürlichen Konstante  $c_1, c_2, c_3$  multipliziert wurde. Also  $x:y:z = c_1PQ:c_2PR:c_3PS \dots 1$

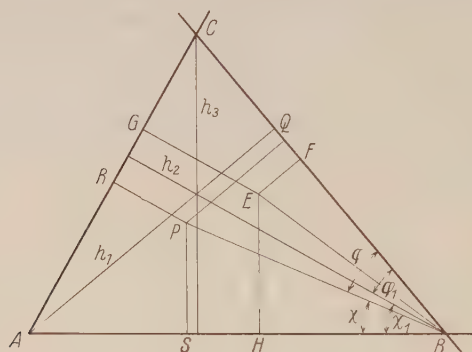


Fig. 6. Homogene Koordinaten.

Diese Definition führt sogleich auf Doppelverhältnisse, wenn man sie außer auf  $P$  auch noch auf den Einheitspunkt  $E = 1:1:1$  anwendet. Denn die  $x, y, z$  erlangen für ihn die speziellen Werte  $1:1:1$ ; die Bestimmung der Konstanten  $c_1, c_2, c_3$  gelingt aus 1), indem die Konstanten umgekehrt proportional den Loten  $EF, EG, EH$  der Fig. 6 werden, zu welchen die allgemeinen Lote  $PQ, PR, PS$  sich spezialisieren, wenn Punkt  $P$  nach  $E$  rückt.

<sup>1)</sup> B. HECHT, Anleit. zur Kristallberechnung, Leipzig (1893). Meist, aber zu Unrecht wird seine Erfindung WULFF zugeschrieben.

Gerade darin liegt die invariante Natur der Doppelverhältnisse, daß sie für die doch ganz ungeometrisch definierten Konstanten sofort eine lagengeometrische Deutung liefern. Zur vollen Berechnung bezeichne man  $\sphericalangle PB \sphericalangle AB$  mit  $\chi$ ,  $\sphericalangle PB \sphericalangle BC$  mit  $\varphi$ ,  $\sphericalangle EB \sphericalangle AB$  mit  $\chi_1$ ,  $\sphericalangle EB \sphericalangle BC$  mit  $\varphi_1$ .

Dann geht das für  $x : z$  in Gleichung 1) angegebene Verhältnis mittels Gleichung 2) über in

$$x : z = \frac{PQ}{EF} : \frac{PS}{EH} = \frac{\sin \varphi}{\sin \varphi_1} : \frac{\sin \chi}{\sin \chi_1}.$$

### 35. Baryzentrische Koordinaten als Spezialfall der homogenen

Von den allgemeinsten homogenen Koordinaten ausgehend ergeben sich die baryzentrischen als derjenige spezielle Fall, in welchem die Konstanten  $c_1, c_2, c_3$  als umgekehrt zu den Höhen des Grunddreiecks angesetzt werden, also

$$c_1 : c_2 : c_3 = \frac{1}{h_1} : \frac{1}{h_2} : \frac{1}{h_3} \quad (\text{vgl. die frühere Fig. 6, über die } c_1, c_2, c_3 \text{ vgl. § 34}).$$

Zum Beweis bedenke man, daß um den Schwerpunkt P mit dem Gewicht  $(p + q + r)$  herum auch Drehungsgleichgewicht für das Dreieck A, B, C bestehen muß, welches mit den (variablen) Gewichten p, q, r in diesen Ecken behaftet wird. Die Drehungsmomente (= Gewicht mal Hebelarm), welche auf irgend eine der drei Dreiecksseiten, etwa  $c = AB$  einerseits vom Schwerpunkt andererseits von der Gegenecke, also C, ausgeübt werden, müssen gleich groß sein. Daher gilt

$$(p + q + r) PS = ph_3 \text{ und analog}$$

$$(p + q + r) PQ = ph_1$$

$$(p + q + r) PR = rh_2.$$

Daraus folgt die Behauptung <sup>1)</sup>:

$$p : q : r = \frac{PQ}{h_1} : \frac{PR}{h_2} : \frac{PS}{h_3}.$$

STAUDT'sche Eckensinus und Linearprojektion: Die letzte Formel gestattet sofort von den Höhen zu den ihnen proportionalen Dreiecksflächen überzugehen. Bezeichnet man die Fläche des Gesamtdreiecks ABC mit  $A$ , dagegen mit  $A_a, A_b, A_c$  seine Teile, die je über a, b, c als Basis stehen und P als ihre gemeinsame Spitze haben; dann folgt

$$\frac{PQ}{h_3} = \frac{A_c}{A} \text{ und zwei analoge Gleichungen, so daß } p : q : r = A_a : A_b : A_c.$$

Dreiecksflächen in der Projektion entsprechen Vektorendreibeine im Bündel derart, daß dem geometrischen Produkt dreier einfacher Punkte der Eckensinus des genannten Dreibeins korrespondiert.

<sup>1)</sup> Einen anderen Beweis liefern SALMON-FIEDLER I. c. S. 5.

### 36. Anwendung homogener Koordinaten auf Bündel und Gitter

Meist genügen vereinfachte homogene Koordinaten, um von der Projektion zum Raumgebilde überzugehen, und zwar genügt für Kanten, die anfänglich durch ihre Sektionspunkte in QUENSTEDT's Projektion gegeben seien, die Substitution

$$\eta : \kappa : \lambda = \frac{x}{a} : \frac{y}{b} : (-1) \dots *).$$

Sie gilt sowohl für Bündel wie auch für Gitter, bei geeigneter Verfügung über den Proportionalitätsfaktor<sup>1)</sup>. Für Flächen besteht ebenfalls Gleichung<sup>2)</sup>, nur enthält sie rechts statt  $(-1)$  alsdann  $+1$  als letzten Term. Die Bedingung dafür, daß Fläche und Zone inzident sind (resp. Flächenpol inzident mit Zonenlinie), nimmt ebenfalls homogene Form an und lautet:

$$h\eta + k\kappa + l\lambda = 0 \dots \dagger).$$

Die Formel geht mittels obiger Substitution aus der gewöhnlichen Gleichung einer Linie  $\frac{x}{a} + \frac{y}{b} - 1 = 0$  hervor<sup>2)</sup>.

### 37. Vektoranalysis in der Linearprojektion und im Bündel

#### Teilungsverhältnis und Hebelsatz

Da vektoriell Rechnen sich immer mehr in der Kristallographie einbürgert, sei hier der Versuch gemacht, die Vorteile ihrer Grundformeln zur Behandlung der Projektionen zu erläutern. Durch räumliche Auslegung der Grundeinheiten  $a, b, c$  als Achsenkreuz gelangt man dann ohne weiteres zum Raumgebilde.

1. Schwerpunktsregel für ebene Punktreihe (resp. Strahlenbüschel):

Wird nach drei äquidistanten Punkten  $A, B, P$  einer Geraden von einem Grundpunkt  $O$  aus ein Strahlenbüschel gerichtet, so läßt sich die Gleichung:

$$\frac{1 \cdot OA + 1 \cdot OB}{2} = OP \dots 1)$$

als Bedingung dafür ansehen, daß die Gerade  $AB$  im Verhältnis  $1:1$  durch  $P$  geteilt wird. Wenn aber

$$AP : PB = m : n \dots 2),$$

so gilt eine für das Teilungsverhältnis  $m:n$  verallgemeinerte Regel. Um sie zu gewinnen, fasse man Strecke  $OA$  als Differenz

<sup>1)</sup> E. SOMMERFELDT, Geometrische Kristallographie. Leipzig 1906, S. 40 ff.

<sup>2)</sup> Sie gilt aber auch unter viel allgemeineren Voraussetzungen: Da ein Zonenkreis der Konstruktionskugel zugleich Diametralebene ist, drückt sich auch bei sphärischer Maßbestimmung die genannte Inzidenz linear in Form der Gleichung  $\dagger$ ) aus und zwar sowohl bei baryzentrischen wie auch bei den „astatisch“ nach STUDY verallgemeinerten Koordinaten. (Näheres siehe in WEBER-WELLSTEIN, Angew. Elementar-Mathem. 3. Aufl., Bd. III, 2, S. 237. Leipzig 1924.)

$A - O$  auf und setze analog  $OB = B - O$ ,  $OP = P - O$  (d. h. allgemein: Distanz gleich Endpunkt weniger Anfangspunkt, letzterer ist im jetzigen Fall ein ganz beliebiger Punkt). Dadurch geht Gleichung 1) geradezu in die Schwerpunktsformel  $\frac{A + B}{2} = P$  über und analog folgt, wenn  $P$  beliebig auf  $AB$  liegt:

$$\frac{mA + nB}{m + n} = P \dots 3)$$

als Schwerpunktsformel für  $P$ , falls man den Punkten  $A$  und  $B$  entsprechend der Gleichung 2) die Gewichte  $m$  und  $n$  beilegt. Auch kann  $P$  als Drehungspunkt eines Hebels angesehen werden; rückt  $P$  in die Verlängerung von  $AB$ , so wird dieser Hebel einarmig, derart, daß die Gewichte  $m$  und  $n$  an ihm nach entgegengesetzten Seiten ziehen.

In § 29 Anm. 2 ergaben sich diese unendlich fernen Hebelpunkte auf je einer der Seiten  $AB$ ,  $BC$ ,  $CA$ , des Grunddreiecks. Es läßt sich beweisen, daß bei Veränderung des gleichseitigen Grunddreiecks sie doch noch auf einer gemeinsamen Geraden bleiben, welche bereits als Dreieckspolare in § 30 bezeichnet wurde. Der Beweis hierfür sei jetzt nachgeholt: Er beruht darauf, daß dem Schwerpunkt (also Summenpunkt der mit den Gewichten  $m$  und  $n$  behafteten Grundpunkte  $A$  und  $B$ ) sich der vierte harmonische als analoge Differenz besonders einfach gegenüberstellt. Ist im harmonisch trennenden Paar der eine Punkt  $mA + nB$ , so muß der andere das Symbol  $mA - nB$  haben, d. h. eine Umkehr des Vorzeichens vermittelt den Übergang vom Schwerpunkt zum vierten harmonischen Punkt<sup>1)</sup>.

Nunmehr läßt sich beweisen, daß wirklich die bei gleichseitigem Grunddreieck auf der unendlich fernen Geraden der Projektionsebene gelegenen Punkte  $\check{A}$ ,  $\check{B}$ ,  $\check{C}$  derart in das Endliche rücken, daß sie einer gewöhnlichen Geraden angehören. Zunächst setzt sich aus  $(-m)A$  und  $nB$  der Punkt  $C$  als Summe zusammen, erhält also das Gewicht  $(-m) + n$ . Nimmt man noch die durch zyklische Vertauschung entstehenden Gleichungen hinzu, so folgt:

$$\begin{aligned} (p - n) \check{A} &= pC - nB \\ (m - p) \check{B} &= mA - pC \\ (n - m) \check{C} &= nB - mA. \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Vgl. auch E. SOMMERFELDT, Geom. Krist. S. 101, Fig. 62. Dort sind  $ma$ ,  $nb$  die Seiten eines Parallelogramms, sie werden durch die Diagonalen  $ma + nb$  und  $na - mb$  harmonisch getrennt und diese sind auch geometrische Summe und Differenz der Seiten. Der Beweis folgt aus der Eigenschaft, daß durch zwei harmonisch trennende Elemente das Grundpaar im Teilungsverhältnis 1:—1 getrennt wird.



Durch Addition entsteht:

$$(p - n) \ddot{A} + (m - p) \ddot{B} + (n - m) \ddot{C} = 0 \dots$$

Folglich liegen die Punkte  $\ddot{A}$ ,  $\ddot{B}$ ,  $\ddot{C}$  auf einer Geraden.

### 38. Zonale Deduktionen und Gleichungen der analytischen Geometrie

Es handelt sich jetzt darum, die Schwerpunktsregel, die wir im § 31a für eine Zone, also für binäres Gebiet nutzbar gemacht hatten, auch auf die Fläche als ternäres Punktgebiet auszudehnen. An die Stelle der Gleichung  $aA + bB = (a + b)P$  soll dabei die folgende treten:

$$aA + bB + cC = (a + b + c)E \dots 3)$$

Die Verbindung zwischen dieser Gleichung und der vorigen sei durch Einführung der Punkte  $\dot{A}$ ,  $\dot{B}$ ,  $\dot{C}$  (Fig. 3b) hergestellt, welche gemäß den Ausführungen über das Teilungsverhältnis aus den  $a$ ,  $b$ ,  $c$  nach folgendem Schema hergeleitet seien.

$$\dot{A} = \frac{bB + cC}{b + c}, \quad \dot{B} = \frac{cC + aA}{c + a}, \quad \dot{C} = \frac{aA + bB}{a + b} \dots 2)$$

Diesen Gleichungen zufolge bestimmen sich die „ersten Ableitungen“  $\dot{A}$ ,  $\dot{B}$ ,  $\dot{C}$  (von GRASSMANN als „Zurückleitungen“ bezeichnet) nach der Schwerpunktsregel aus den Endpunkten von je einer Grunddreiecksseite, wenn diesen Endpunkten  $A$ ,  $B$ ,  $C$  die Gewichtskordinaten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  verliehen werden, die z. B. den Achseneinheiten proportional sind. Also z. B. es bestimmt sich  $\dot{C}$  in dieser baryzentrischen Weise aus dem  $a$ -fachen Endpunkt  $A$  und dem  $b$ -fachen Endpunkt  $B$ , so daß  $\dot{C}$  die Gewichtskordinate  $a + b$  erhält. Aus je einem dieser Seitenschwerpunkte und der Gegenecke gewinnt man unter Addition der respektiven Gewichte den Innenschwerpunkt  $E$  mit dem Gewicht  $a + b + c$ . Es wird:

$$(a + b + c)E = (aA + bB) + cC = aA + (bB + cC) = bB + (cC + aA) \\ = (a + b)\dot{C} + cC = (b + c)\dot{A} + aA = (c + a)\dot{B} + B.$$

Lagegeometrisch bedeutet  $E$  den Schnittpunkt dreier Ecktransversalen, durch welche die Gegenseiten in den Verhältnissen  $b:c$ ,  $c:a$ ,  $a:b$  geteilt werden und zwar geschieht dies mittels der Punkte  $\dot{A}$ ,  $\dot{B}$ ,  $\dot{C}$ <sup>1)</sup>.

Man kann analog irgendeinen sonst noch gegebenen Punkt  $P$  dadurch symbolisieren, daß man seine Ecktransversalen konstruiert

<sup>1)</sup> In den höheren Reihen kann man  $E$  durch ein vorher abgeleitetes Punkttripel ersetzen; etwa durch  $\dot{\dot{A}}$ ,  $\dot{\dot{B}}$ ,  $\dot{\dot{C}}$ . Man hätte dann  $A$  mit  $\dot{\dot{A}}$ ,  $B$  mit  $\dot{\dot{B}}$ ,  $C$  mit  $\dot{\dot{C}}$  zu verbinden. Die Gegenseiten werden mit diesen Verbindungslinien geschnitten; dem Satz von DESARGUES zufolge findet man so drei weitere auf einer Geraden liegende Schnittpunkte.

und Bestimmungsstücke, die den Gleichungen 2) analog sind, für ihn ansetzt. Dieses Verfahren kann nach zonaler Ordnung, also unter alleiniger Benutzung der schon vorhandenen Punkte und Linien, durch Schneiden und Verbinden schrittweise entwickelt werden. Durch vier Sektionspunkte ist ja die Linienprojektion eindeutig bestimmt.

Den vier Punkten seien die Symbole 100, 010, 001, 111 verliehen und zwar als Repräsentanten von Kanten oder Flächen, je nachdem man die lineare oder gnomonische Projektion meint. Dann werden den Endpunkten der ersten Ecktransversalen in Fig. 3b die Symbole  $\dot{A} = (011)$ ,  $\dot{B} = (101)$ ,  $\dot{C} = (110)$  zukommen.

Auch die Fortsetzung dieses Verfahrens zeigt die frühere Fig. 3b an. Man ersieht aus ihr, daß es eine Serie von Dreiecksecken gibt, die mit den Grundecken A, B, C analog symbolisiert sind und sich immer enger um den Einheitspunkt 111 (dort  $O'$  benannt) herumlegen, je höher in ihr die Ordnung ist. Diese mit A, B, C selbst beginnende Serie nmfaßt  $\dot{A}$ ,  $\dot{B}$ ,  $\dot{C}$ ,  $\ddot{A}$ ,  $\ddot{B}$ ,  $\ddot{C}$  usw.

Dazwischen fallen Punkttripel auf, die kollinear liegen wie  $\dot{A}$ ,  $\dot{B}$ ,  $\dot{C}$ . Es ist  $\dot{A}\dot{B}\dot{C}$  die Dreieckspolare von  $O' = 111$ . Übersichtlich nach der schematischen Multiplikation entwickelt A. SCHWANDTKE<sup>1)</sup> den Schluß von  $n - 1$  auf  $n$  für derartige Serien. Die Figur zeigt auch die Anfangsglieder dafür, wie außer dem +++-Oktanten auch die Nebenoktanten durch die zonalen Schnitt- und Verbindungskonstruktionen nach analogen (also isoparametrischen) Serien bedeckt werden. Die Einheitspunkte  $O$ ,  $O_1$  der Nebenoktanten sind als Schnittpunkte in der Figur wiedergegeben<sup>2)</sup>.

Für den Übergang zu Koordinatengleichungen fasse man A, B, C als Nullpunkte von drei Büscheln auf, die um so mehr Strahlen enthalten, je weiter man den eben beschriebenen Prozeß fortsetzt. Als Grundstrahlen sind die Paare AB, AC; BC, BA; CA, CB aufzufassen. Innerhalb jedes Paares wird eines der Achsenverhältnisse  $b:c$ ,  $c:a$ ,  $a:b$  festgelegt durch die nach dem Einheitspunkt E konstruierten<sup>3)</sup> Ecktransversalen EA, EB, EC. Irgendein vierter Punkt P bestimmt nun durch seine drei Ecktransversalen PA, PB, PC Teilungsverhält-

<sup>1)</sup> A. SCHWANDTKE, Elementarer Beweis des Zonengesetzes usw. Centralbl. f. Miner. 1909, S. 27.

<sup>2)</sup> Die Bezeichnungen  $\dot{A}$  usw. lehnen sich an die Symbolik für das Polargebilde an, die der Verf. benutzte (Geom. Krist. 1906, S. 67). Man kann im regulären System die Verminderung der Stufenzahl (Zurückleitung) als Übergang zum Polargebilde deuten und dies mittels der „Dreieckspolaren“ und sonstiger Analogieschlüsse auch auf solche Fälle, wie den jetzigen, ausdehnen.

<sup>3)</sup> Je nachdem er in einen oder anderen der 4 vorderen Oktanten gedacht ist, entspricht E einem der Punkte  $O'$ ,  $O_1$ ,  $O$ ,  $O_2$  der Fig. 3b.

nisse  $n:p$ ;  $p:m$ ;  $m:n$ , die genau auf die MILLER'schen Indizes zurückführen. Denn für letztere gilt ja die Definition „Achseneinheiten dividiert durch Achsenabschnitte“, so daß die Doppelquotienten  $\frac{b:c}{n:p}$  usw. passend als anharmonische Koordinaten für Punkt (Kante) P gelten. Ähnlich wie man einen der Indizes konstant der Einheit gleichsetzen kann, genügen schon zwei der Büschel, die um A, B, C konstruiert werden zur Festlegung von Punkt (Linie) P. Um zu Gleichungen überzugehen, die denen der analytischen Geometrie ganz ähnlich sind, verleihe man zunächst innerhalb des Neunzonenkörpers den Geraden  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$  die Gleichungen  $z=0$ ,  $y=0$ ,  $x=0$  für AB, BC, CA. Der Dreieckspolare von E entspricht das Symbol  $[111]$  und die Gleichung  $x+y+z=0$ . Die Geraden EA, EB, EC erhalten die Symbole  $[01\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}01]$ ,  $[1\bar{1}0]$  und die Gleichungen  $y-z=0$ ,  $z-x=0$ ,  $x-y=0$ . Die Geraden  $\bar{B}\bar{C}\bar{A}$ ,  $\bar{C}\bar{A}\bar{B}$ ,  $\bar{A}\bar{B}\bar{C}$  werden

$$[\bar{1}11] \text{ resp. } y+z-x=0; [\bar{1}\bar{1}1] \text{ resp. } z+x-y=0;$$

$$[11\bar{1}] \text{ resp. } x+y-z=0 \text{ usw.}$$

(vgl. Fig. 3b des § 12).

### 39. Gauss'sche Ebene und binäre Vektoren

Alles, was bei Koordinatentransformationen sich so umformt, wie die Komponenten einer zwischen zwei Endpunkten P und P' befindlichen Distanz PP', pflegt man als Vektor zu bezeichnen<sup>1)</sup>. Bei Parallelverschiebungen ändern sich weder der Vektor noch seine Komponenten. Meist genügt es, die Achseneinheiten als Grundmaße der Vektoren zu wählen; die ihnen dualistischen Achsenfelder hinzuzufügen bietet aber für die Polarreziprozität Vorteile<sup>2)</sup>. Hierbei kann man jedes Flächenstück durch ein ihm numerisch gleiches Stück seiner Flächennormale repräsentiert denken. Der Mathematiker benutzt bestimmte Rechenvorschriften für die „Einheiten“. Insofern, als das Endresultat wegen der Invarianz des Vektors von der Wahl dieser Einheiten abhängig ist, wäre es unwesentlich, ob man die eine oder andere dieser Rechenvorschriften benutzt. Der Kristallograph wird den von GRASSMANN<sup>3)</sup> ausgearbeiteten Regeln im ternären Gebiet den Vorzug geben vor dem in zweiter Linie üblichen System HAMIL-

<sup>1)</sup> Vgl. Mathem. Enzykl., Bd. III, No. 14.

<sup>2)</sup> E. SOMMERFELDT, Geometr. Krist. 1906, S. 83.

<sup>3)</sup> H. GRASSMANN, Ausdehnungslehre 1844. Auch Programm, Stettiner Gymn. 1839. Ges. Werke II, Bd. 2, S. 115, Leipzig 1902. Neuere Autoren, welche in der Kristallographie GRASSMANN's Methoden benutzen, sind: VIOLA, Zeitschr. f. Krist. 1896, Bd. 26, S. 113. SOMMERFELDT, Geom. Krist. 1906, Kap. III ff. SCHLEDE u. SCHNEIDER, Röntgenspektroskopie u. Kristallstrukturanalyse 1929, Bd. II.

TON'S<sup>1)</sup>. Im binären Gebiet gelten aber noch die gewöhnlichen Rechnungsregeln, solange man die „GAUSS'sche Ebene“ in Betracht zieht, in welcher einfach die Einheit der reellen und die der imaginären Zahlen als Grundmaße eines rechtwinkligen Koordinatensystems resp. quadratischen Gitters gewählt werden. Auch überträgt man diese Einteilung auf die Kugel. Über kristallographische Rechnungen in ähnlich interpretierten Gittern vgl. auch das Programm von F. HAAG: Gittervektoren<sup>2)</sup>. Geometrische Verwandtschaften, besonders die konforme Abbildung u. dgl., lassen sich durch Zuhilfenahme dieser Ebene oft sehr elegant behandeln. Hier benutzen wir sie besonders dazu, um zu zeigen, daß ähnliche Klassifikationen, wie sie zu den Raumgruppen des Diskontinuums führen, auch schon im binären Gebiet existieren.

#### 40. Binäre Substitutionen und Automorphieen auf der Kugel

Man kann nicht nur die Ebene, sondern auch die Kugeloberfläche als binäres Gebiet auffassen und auf ihr Koordinaten für die Skala der reellen und andererseits der imaginären Zahlen ausbreiten. Hierbei werden die Kugelpunkte so bezeichnet, daß die GAUSS'sche Ebene und Kugeloberfläche Punkt für Punkt einander geometrisch verwandt sind, und zwar wird dem Nordpol das Symbol 0, dem Südpol das Symbol  $\infty$  beigelegt: die äquatorialen Quadranten, von welchen die 8 Raumoktanten ausgehen, haben die Punkte 1,  $-1$ ,  $\sqrt{-1}$ ,  $-\sqrt{-1}$  zu ihren Grenzpunkten. Es handelt sich darum, bei dieser Interpretation die linearen Substitutionen näher einzuteilen, denn sie bilden das Analogon zu den zonalen Deduktionsschritten. Dafür sind die Forschungen FELIX KLEIN's maßgebend:

Die linearen Substitutionen in der GAUSS'schen Ebene von der Form  $\xi' = \frac{\alpha\xi + \beta}{\gamma\xi + \delta}$  1)

bedeuten, daß jedem Vektor  $z = \xi + i$  ein aus analogen Komponenten sich zusammensetzender Vektor  $z'$  zugeordnet wird, so daß eine Transformation der Ebene in sich erfolgt. Man kann die Substitutionsdeterminante gleich eins annehmen, d. h.  $\begin{vmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{vmatrix} = 1$  . . . (gleich unimodulare Substitutionen; sie lassen sich nicht nur auf die Ebene, sondern allgemeiner auf eine Konstruktionskugel beziehen).

Man fragt zunächst nach den Doppелеlementen der Substitution, die sich ergeben, sobald  $\xi' = \xi$  gesetzt wird.

Dadurch geht Gleichung 1) über in  $\gamma\xi^2 + (\delta - \alpha)\xi - \beta = 0$  und die beiden  $\xi$ -Werte  $\xi_{1,2}$ , die dieser Gleichung genügen, sind die geometrisch als Fixpunkte bezeichneten Doppелеlemente.

<sup>1)</sup> W. R. HAMILTON, Elemente der Quaternionen, deutsch von P. GLAN, Bd. 1, Leipzig 1881, Kap. I. Auf die 4- und 5ziffrigen Koordinatensymbole dieses Buches sei ausdrücklich hingewiesen.

<sup>2)</sup> HAAG, Gittervektoren. Programm d. Wilhelms-Realschule. Stuttgart 1907.



Wie die Abbildung der  $\xi$ -Werte in dem speziellen Fall  $\gamma = 0$  aussieht, ergibt sich aus den Gleichungen

$$\xi' = \frac{\alpha\xi + \beta}{\delta} \text{ und } \frac{1}{\delta} = \alpha \text{ (letztere Gleichung ergibt sich aus } \frac{\alpha\beta}{\gamma\delta} = 1).$$

Aus beiden Gleichungen zusammen folgt:  $\xi' = \alpha^2\xi + \alpha\beta \dots^*$

Jetzt kann man nach folgenden Fällen einteilen:

1)  $\alpha = 1$  oder  $\xi' = \xi + \beta$  (parabolischer Fall), er bedeutet Translationen.

2)  $\alpha \neq 1$ , alsdann setze man  $\alpha^2 = m = e^{2i\vartheta}$ .  $m = (\cos \vartheta + i \sin \vartheta) |m|$ .

Je nachdem die Amplitude  $\vartheta$  gleich Null, oder von Null verschieden ist, teilt man diesen Fall zunächst in 2a und 2b unter; im Fall 2a, welcher „hyperbolisch“ heißt und geometrisch Ähnlichkeitstransformationen bedeutet, erlangt der Fall  $m = 1$  besondere Bedeutung, da sich alsdann die Ähnlichkeit zu Kongruenz vereinfacht.

Ist endlich die Amplitude  $\vartheta$  von Null verschieden, so setzt sich die Substitution aus reellem und imaginärem zusammen; KLEIN nennt sie „loxodromisch“.

## 41. Helikoidale Unterteilung der Substitutionen

Die geometrische Analogie zwischen den auf die Kugel bezogenen Operationen und denen des kristallographischen Diskontinuums tritt dann besonders deutlich hervor, wenn man von der Konstruktionskugel selbst zu einem sie am Äquator umhüllenden Zylinder übergeht; auf diesen bezogen bedeuten die soeben im Kleindruck erläuterten „Loxodromen-Operationen“, elementare Schraubungen analog dem Diskontinuum, d. h. Aufeinanderfolgen von Drehungen und Verschiebungen, die hier parallel zur Zylinderachse erfolgen.

Der Gebrauch imaginärer Größen erscheint hiernach keineswegs als eine Abweichung in ein mystisches Gebiet, sondern er beschreibt nur Tatsachen, die in völlig reeller Form durch die Vektoranalysis der Physiker ausgedrückt werden. Von letzterer unterscheiden sich die sogenannten imaginären Größen überhaupt nur hinsichtlich der Einheiten, die doch bei der stets zulässigen Rückkehr zur Koordinatenmethode ohnehin herausfallen.

## 42. Anwendung auf die Oktaedergruppe. Hinweis auf die Einzelsymbole

Vier Punkte, etwa A, B, C, D, die bei zyklischen Vertauschungen dieser Buchstaben nur gegenseitig vertauscht werden, müssen raumgeometrisch die vier Ecken eines Tetraders bilden (vgl. § 32). Der Inhalt von Gleichung 1 des § 40 ist im Einklang mit der Tatsache, daß man die GAUSS'sche imaginäre Ebene auf die Kugel übertragen darf, derart, daß die sechs Ecken eines Oktaeders die Argumente 0,  $\infty$ , 1,  $\sqrt{-1}$ ,  $-1$ ,  $-\sqrt{-1}$  erhalten. Überträgt man die Ecken der durch hemiedrische Fortwachsung aus ihm entstandenen Tetraeder auf die Kugel (durch Zentralprojektion), so entstehen gerade die

durch  $\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{-3}$  symbolisierten Punkte des § 34. Es ist noch bemerkenswert, daß die 24 Deckungsdrehungen des Oktaeders mittels dieser Symbolik eine zum Schema I—II isomorphe, d. h. durch  $24 = 4 \cdot 6$  bezeichnbare Gliederung erfahren.

Z. B. lautet das erste Quadrupel von Drehungen, welche mit denen um die c-Achse  $= 0$   $\infty$ -Achse begonnen wird:  $z' = (\sqrt{-1})^k z$ , wo  $k = 1, 2, 3, 4$ .

Das zweite Quadrupel bringt zuvor den Punkt 0 nach  $\infty$ , was geometrisch durch eine um äquatoriale Achsen erfolgende Umklappung, analytisch durch den Übergang zum reziproken z-Wert ausgedrückt wird. Dieses Quadrupel lautet also  $z' = \frac{1}{(\sqrt{-1})^k z}$ , wo  $k = 1, 2, 3, 4$ .

Man erkennt die Ähnlichkeit dieser Symbole mit dem Grundprinzip unserer kristallographischen „Einzelsymbole“, die Drehungen um die einzelne Achse durch Potenzen eines „Operanden“ zu bezeichnen <sup>1)</sup>. — Die vier anderen Quadrupel <sup>2)</sup> erlangen etwas kompliziertere Werte (vgl. F. KLEIN, l. c.).

### 43. Fedorow's zonale Perioden

Als Anhang zu diesem Abschnitt sei noch über die zu sehr hohen Zahlen und dementsprechender Weitläufigkeit führenden zonalen Methoden FEDOROW's berichtet, deren Grundlagen in dem Inhalt der vorigen Paragraphen beruhen.

FEDOROW faßt, ganz im Einklang mit § 14, die Formen {100}, {110}, {111} als solche der ersten Periode auf, und steigt in seiner zweiten Periode durch Summation der gleichstelligen Indizes von {100}, {110}, {111} bis zum Hexakisoktaeder {321} auf <sup>3)</sup>.

Es besteht seine zweite Periode aus einem 48-Flächner nebst drei 24-Flächnern (210), (221), (211). In den höheren Perioden steigt die Zahl der 48-Flächner besonders rasch, und zwar gibt FEDOROW eine Rekursionsformel an: Bezeichnet  $H_k$  die Anzahl der 48-Flächner in der Periode  $k$ , so gilt für die  $(k+1)$ -te Periode:

$$H_{k+1} = 6(H_k + 2^{k-2}).$$

Da nach obigen  $H_2 = 1$ , kann man  $H_3$  berechnen aus  $H_3 = 6(H_2 + 2^0) = 6 \cdot 2$ . Nunmehr folgt aus  $H_3 = 12$  weiter:  $H_4 = 6(12 + 2^1) = 6 \cdot 14 = 84$  usw.

Die 24-Flächner schreiten von der zweiten Periode ab in geometrischer Reihe derart weiter, daß ihre Anzahl 1, 2, 4, 8, 16, 32 usw. beträgt. Insgesamt ergibt sich folgende Tabelle <sup>3)</sup>:

<sup>1)</sup> Bei KLEIN ist dieser Operand für dreizählige Achsen die dritte und allgemein für  $n$ -zählige die  $n$ -te imaginäre Einheitswurzel.

<sup>2)</sup> Für das erste der vier ist Punkt  $+1$  nach  $\infty$  zu bringen, für die drei anderen entsprechend die Punkte  $-1$ ,  $+\sqrt{-1}$ ,  $-\sqrt{-1}$  nach  $\infty$ . Es hängt alles dies mit den 24 Vertauschungen zusammen die ein Doppelverhältnis nach § 32 annehmen kann.

<sup>3)</sup> FEDOROW, Zeitschr. f. Krist. 1900, Bd. 32, S. 452.

Die Anzahl der Formen in den Perioden II—VIII

Periode	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Tetrakishexaide	1	2	4	8	16	32	64
Triakisoktaide { 1. Reihe	1	2	4	8	16	32	64
{ 2.     "	1	2	4	8	16	32	64
Hexakisoktaide	1	12	84	528	3216	19.392	116.544
Gesamtzahl der Flächen- pole	120	720	4320	25.920	155.520	933.120	5.598.720

## Abschnitt 5: Volumenverhältnisse

### 44. Ecksinus und sphärische Schwerpunktskoordinaten

Ein Mangel vieler Projektionen, z. B. der stereographischen, besteht darin, daß nur die Winkel, nicht aber die Flächenkantensymbole aus ihr leicht ablesbar sind, er läßt sich durch Bezugnahme auf die Ecksinus mildern, wobei die baryzentrische Maßbestimmung auf der Konstruktionskugel zur Erhöhung der Anschaulichkeit beiträgt. Hierfür gehe man von dem Satz aus <sup>1)</sup>: Wenn der p-fache Kugelradius OP sich aus den Komponenten zusammensetzt  $a \cdot \mathbf{a}_1$ ,  $b \mathbf{b}_1$ ,  $c \mathbf{c}_1$  ( $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{c}_1$  sind Kugelradien in den Richtungen der Kristallachsen), so gilt die Gleichung:

$$a : b : c : p = \sin (PBC) : \sin (PCA) : \sin PAB : \sin ABC \dots 1)$$

Beweis: Aus der Voraussetzung

$$a \mathbf{a}_1 + b \mathbf{b}_1 + c \mathbf{c}_1 = p \mathbf{p}_1 \dots 2)$$

folgt, daß in der Ebene  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{b}_1$  ein Kugelradius  $\mathbf{f}_1$  existieren muß, dessen Endpunkt durch die Gleichung definiert ist (unter f einen so gleich näher zu bestimmenden Zahlfaktor verstanden)

$$a \mathbf{a}_1 + b \mathbf{b}_1 = f \mathbf{f}_1 \dots 3).$$

Dieser Endpunkt kann als „sphärischer Summenpunkt“ der mit den Maßen a und b behafteten Kugelpunkte **a** und **b** bezeichnet werden, indem für ihn die Bestimmungsgleichung gilt

$$a : b = \sin f_1 \cap b : \sin f_1 \cap a.$$

Es ist diese Gleichung analog der gewöhnlichen Schwerpunktsbestimmung, und auch der Zahlfaktor f kann als Summe der Gewichte a und b gemäß Gleichung 3 gelten. Die aus Gleichung 2 jetzt durch Einsetzen von f folgende Relation:

$$f \mathbf{f}_1 + c \mathbf{c}_1 = p \mathbf{p}_1$$

läßt sich daher wiederum baryzentrisch für p als Summe von f und c auslegen, sofern man im Kugeldurchstoßpunkt des Vektors p (also im

<sup>1)</sup> E. SOMMERFELDT, Geom. Kristallographie 1906, S. 78 u. 134 (vgl. die dortige Fig. 52).

Endpunkt von  $p_1$ ) das Gewicht  $p$  anbringt. So ergibt sich: Man braucht nur die Multipla, um welche ein Vektor und seine Komponenten den Kugelradius übertreffen, als sphärische Gewichte aufzufassen, um baryzentrisch und mit Ecksinus rechnen zu können. Über die wichtigsten Formeln betreffs der Ecksinus vgl. JUNGHANS, N. Jahrb. f. Min. 1881, Beil.-Bd. I, S. 327. FEDOROW, Zeitschr. f. Krist. 1892, Bd. 21, S. 698. In dieser Abhandlung sind auch die Projektivitätsgleichungen wiedergegeben, die FEDOROW zur Ermittlung der „richtigen Aufstellung“ der Kristalle mit anderen Begriffen wie Sygonieellipsoid u. dgl. verbindet, worauf hier nur hingewiesen werden kann.

#### 45. Rationale Ecksinusformel von Gauss

Der Satz von der Rationalität der Ecksinus läßt sich entweder so ausdrücken, daß er mit dem Rationalitätsgesetz der Indizes oder aber mit dem der Doppelverhältnisse größere Analogie aufweist<sup>1)</sup>. Letztere Formulierung entsteht aus 4 koplaren Kugelradien I, II, III, IV, die man als Schnittkanten ihrer Strahlenebene mit vier anderen Ebenen 01, 02, 03, 04 ansieht (vgl. Fig. 7 der Konstruktionskugel). Mit dem Ecksinus dieser Flächen läßt sich ein Doppelverhältnis  $\frac{\sin(013)}{\sin(023)} : \frac{\sin(014)}{\sin(024)} \dots^*)$  bilden, das sich auf ein solches von vier Elementen gemäß Gleichung  $^{**})$  reduzieren wird.

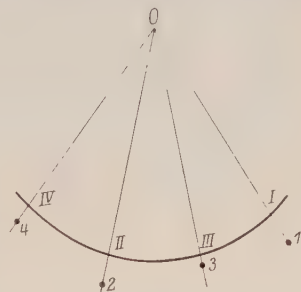


Fig. 7. Konstruktionskugel mit Fünfstrahlen-System.

Zum Beweis stellt man z. B.  $\sin(013)$  als Produkt der Sinus dreier Winkel dar, deren erster  $\angle I\text{--}0\text{--}III$  bedeutet, deren zweiter den Winkel der Radien 0 gegen 1 mißt und deren dritter den analogen Winkel  $0\text{--}0\text{--}3$  angibt, also  $\sin 013 = \sin I\text{--}0\text{--}II \cdot \sin 0\text{--}1\text{--}3 \cdot \sin 0\text{--}0\text{--}3 \dots^*)$

Es heben sich sämtliche an zweiter und dritter Stelle stehenden Sinus weg, sobald man außer  $^*$  auch jeden anderen Ecksinus des Ausdrucks  $^{**}$  in ein derartiges dreifaches Produkt verwandelt. Hieraus folgt:

$$\frac{\sin(013)}{\sin(023)} : \frac{\sin(014)}{\sin(024)} = \frac{\sin I\text{--}III}{\sin II\text{--}III} : \frac{\sin I\text{--}IV}{\sin II\text{--}IV} = (I\text{--}II\text{--}III\text{--}IV).$$

Interessanter als dieses Resultat ist die zweite Form. Um sie zu gewinnen sei folgende allgemeine Betrachtung eingeschaltet:

<sup>1)</sup> Ersteres setzt eine zweifach unendliche, letzteres nur eine einfach unendliche Mannigfaltigkeit voraus (vgl. die 4 tautozonalen Punkte I, II, III, IV der Fig. 7 dagegen die beliebigen Punkte 1, 2, 3, 4 der Konstruktionskugel).



Wird aus zwei der Flächen A, B, C die Summe resp. Differenz gebildet ( $A \hat{+} B$  u.  $A \hat{-} B$ ), so entsteht in ihrer Zone (AB) eine Kantenabstumpfung. Aus  $A \hat{+} B \hat{+} C$  geht aber im Innern des  $+++$ -Oktanten eine eckenbildende Abstumpfung, die bei Vorzeichenänderungen der A, B, C in einen der anderen Oktanten wandert, hervor<sup>1)</sup>.

Statt der Flächen selbst seien (als deren Träger) Vektoren **I**, **II**, **III** eingeführt. Für komplanares (resp. tautozonales) Rechnen genügt der Grundvektor **I** nebst „Provektor **II**“, womit zugleich der „Transvektor“  $\mathbf{I} \hat{+} \mathbf{II}$  gegeben ist. Soll aber nur mit Doppelverhältnissen statt mit Vektoren gerechnet werden, so muß man sich auf vier (jetzt unbegrenzte) Linien beziehen, die sich zu drei Paaren ordnen lassen.

Erstens: Grundpaare sollen die Paare (**I III**), (**II IV**) der Fig. 7 heißen, deren eines ganz außerhalb des anderen liegt. Zweitens: Propaare entstehen, wenn das eine Paar ganz innerhalb des anderen liegt, wie die Zusammenfassung (**I IV**), (**II III**) in Fig. 7 ergibt. Drittens: Transpaare sollen sich wechselseitig überschneiden, so daß die beiden äußersten Strahlen verschiedenen Paaren angehören entsprechend der Zusammenfassung (**I II**), (**III IV**).

Dann laufen für einfache Vektoren und Paare die folgenden Proportionen einander parallel. Nr. 1:

$$q : q' : q + q' = \cos \mathbf{I} \f : \cos \mathbf{II} \f : \cos (\mathbf{I} \hat{+} \mathbf{II}) \f \dots \hat{+}$$

wo **I**, **II** einfache Vektoren (Kugelradien), **f** aber eine beliebige Projektionsrichtung ist. Die geometrische Summe im ternären Gebiet dreier Punkte wird also mittels der gewöhnlichen Zahlen  $q, q'$  auf eine arithmetische zurückgeführt durch Reduktion auf das binäre Gebiet (d. h. durch senkrechte Projektion auf „f“).

Nr. 2 für Vektorenpaare: Es existieren analoge Zahlen  $q, q'$  für das Rechnen mit dem Ecksinus (statt des obigen  $\cos$ ), falls man sich von dem Doppelverhältnis vierer Elemente durch Hinzunahme eines weiteren „0“ zum fünfstrahligen System erhebt. Es treten die Grund-, Pro- und Transpaare (den früheren **I**, **II**,  $\mathbf{I} \hat{+} \mathbf{II}$  analog) in der für geeignete Zahlen  $q, q'$  gültigen Proportion auf<sup>1)</sup>.

$$q : q' : q + q' =$$

$$\sin (102) \cdot \sin (403) : \sin (203) \cdot \sin (104) : \sin (103) \cdot \sin (402) \dots \hat{+} \hat{+}.$$

<sup>1)</sup> Man beachte, daß die Bezeichnungen „Grund-“, „Pro-“ und „Trans-“ auch nützlich sind, die Komponenten der Triäquivalenz anschaulich zu machen, die als übereinandergelegte transparente Netze in § 10 aufgefaßt wurden. Sogar beim Übergang zur orthogonalen Aufrichtung dieser Netze sind sie noch nützlich. Auch die als  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ , in § 32 bezeichneten Vertauschungen der Doppelverhältnisse lassen sich hierdurch besonders deutlich machen.

Die zweite Formulierung des GAUSS'schen Rationalitätsgesetzes besagt nun, daß die in der Gleichung  $\frac{\sin I III}{\sin III II} : \frac{\sin I IV}{\sin IV II}$  enthaltenen Größen  $\varrho$ ,  $\varrho'$  ganze kleine Zahlen bedeuten, wenn 0, 1, 2, 3, 4 Kantenrichtungen (oder Flächennormalenrichtungen), eines Kristallpolyeders entsprechen.

Der Beweis von Gleichung  $\frac{\sin I III}{\sin III II} : \frac{\sin I IV}{\sin IV II}$  für Kristallpolyeder geschieht wie folgt<sup>1)</sup>. Es seien I, II, III, IV jetzt die tautozonalen Ebenen, deren gemeinsame Zonenachse durch 0 in Fig. 7 wiedergegeben sei. Letztere bedeutet zugleich den ersten der 5 Strahlen 0, 1, 2, 3, 4, zwischen denen die Ecksinus gebildet werden sollen. Die vier anderen 1, 2, 3, 4 liegen als nicht komplanare Kugelradien innerhalb je einer der Ebenen I, II, III, IV.

Es läßt sich dann das Doppelverhältnis der vier Ebenen I, II, III, IV (denen die Radien 1, 2, 3, 4 eingereiht erscheinen) durch das Doppelverhältnis der Ecksinus ersetzen<sup>2)</sup>, die gebildet werden aus den 4 dreiflächigen Ecken, die 0o zur gemeinsamen Achse haben und deren gegenüberliegende Fläche von je einem Strahlenpaar 12, 23, 14, 43 begrenzt wird. Also

$$\frac{\sin I III}{\sin III II} : \frac{\sin I IV}{\sin IV III} = \frac{\sin 102}{\sin 203} : \frac{\sin 104}{\sin 403} = \frac{\varrho}{\varrho'} \dots \dagger).$$

(Hier sind  $\varrho$  u.  $\varrho'$  kleine ganze Zahlen, welche dem Teilungsverhältnis 4) der Flächen entsprechen.)

Nun bilden wir das gleiche Doppelverhältnis nochmals, nur in anderer Reihenfolge

$$\frac{\sin I III}{\sin III II} : \frac{\sin I IV}{\sin IV II} = \frac{\varrho}{\varrho'} + 1 = \frac{\sin 103}{\sin 302} : \frac{\sin 104}{\sin 402} \dots \dots *).$$

Schreibt man die Sin.-Doppelverhältnisse  $\dagger$  und  $*$  in Produktform um, indem man die hinter dem Zeichen stehenden Brüche umkehrt, so ergeben sich die Nennerprodukte in  $\dagger$  und  $*$  als übereinstimmend, aber auch die anderen Seiten dieser Gleichungen (d. h. die  $\varrho$  enthaltenden) erlangen übereinstimmende Nenner, sofern man nur  $\frac{\varrho}{\varrho'} + 1$  ersetzt durch  $\frac{\varrho + \varrho'}{\varrho'}$ . Daher kann man nach Zählern und Nennern sondern, und erhält so eine Proportionsgleichung zwischen dem Zähler von  $\dagger$ , dem gemeinsamen Nenner  $\dagger$  u.  $*$  und dem Zähler

<sup>1)</sup> Vgl. hierbei z. B. LIEBISCH, Geom. Krist. 1881, S. 67. Ferner FEDOROW, Zeitschr. f. Krist. 1900, Bd. 32, S. 151.

<sup>2)</sup> Diese und zahlreiche andere Ausdrucksweisen für den Ecksinus gibt z. B. FEDOROW (Zeitschr. f. Krist. 1893, Bd. 21, S. 697) an. Die Wichtigkeit dieses Begriffs für die Invarianz gegenüber Transformationen geht auch aus folgender Eigenschaft hervor, die schon LIEBISCH (Zeitschr. f. Krist. 1877, Bd. 1, S. 146) erkannt hat: Bildet man aus den Koordinaten irgendeiner Fläche  $x$  und denen ihrer Normale  $v$  die bilineare Funktion  $\sum_{\epsilon} x_{\epsilon} v_{\epsilon}$ , so bleibt diese für alle Flächen konstant gleich dem Sinus der von den Koordinatenflächen gebildeten Ecke.

von \*, die links vom Gleichheitszeichen nur Sinus, rechts nur die  $q$ -Werte enthält. Die Gleichung lautet:

$$\sin 102 \cdot \sin 403 : \sin 203 \cdot \sin 104 : \sin 103 \cdot \sin 402 = q : q' : q + q' \dots$$

#### 46. Kristallvolumen als Prisma

Man hat das Elementarparallelepiped eines Punktgitters auch als Kristallvolumen bezeichnet. Es ist dem Produkt aus den drei Achseneinheiten  $abc$  und dem zugehörigen Ecksinus  $[a_1 b_1 c_1]$  gleich.

Ein Punktgitter ist invariant gegenüber allen Verbindungsarten mittels Scharen paralleler Ebenen<sup>1)</sup>; man kann deren Einfügung auch als ein „Zerstückeln“ betrachten. Zwei Polyeder, die sich nach irgendeiner dieser Arten restlos gleichartig zerstückeln lassen, können als „zerstückelungsgleich“ definiert werden. Demnach hängt diese Eigenschaft invariant mit dem Punktgitter — nicht etwa mit dem Parallelengitter — zusammen.

#### 47. Kristallvolumen als Ellipsoid

Es läßt sich in jedem Gitter ein „Volumenellipsoid“ konstruieren, das rechnerisch für rhombische und höhere Symmetrie gleichbedeutend mit einem Prisma ist, indem beide sich nur um eine numerische Konstante unterscheiden und ja auch der Ecksinus alsdann nur triviale Werte annimmt. Anders im triklinen System, wo die Hauptachsen des Ellipsoids allgemeinste Lage gegenüber den Kristallachsen haben. Wünscht man nun das Kristallvolumen nicht als Prisma, sondern als Ellipsoid zu deuten, so ist für dessen Orientierung der folgende Satz von SELLA entscheidend:

Jede Diametralebene  $D$ , die einer Kristallfläche  $(hkl)$  parallel ist, führt zu der Kristalkante  $[hkl]$  mit genau gleichem Symbol durch Konstruktion des zu  $D$  konjugierten Durchmessers<sup>2)</sup>.

Zum Beweis setze man die Indizes von  $D$  den Unbekannten  $x, y, z$  gleich; zwischen diesen und den Koordinaten  $X, Y, Z$  des Endpunktes von  $D$  besteht die Relation  $X : Y : Z = ax : by : cz \dots 1$ .

Andererseits wenden wir die allgemeine Formel an, welche die Geometrie den Koordinaten  $x, y, z$  einer Ebene zuschreibt, die konjugiert zum Ellipsoiddurchmesser liegt, der in  $X, Y, Z$  endigt.

Diese Formel lautet (unter  $a, b, c$  die Ellipsoidhalbmesser verstanden, die nach Voraussetzung den Achseneinheiten gleich sind):

<sup>1)</sup> Vgl. A. JOHNSEN, Centralbl. f. Min. 1902, S. 591. E. SOMMERFELDT, Centralbl. f. Min. 1902, S. 633.

<sup>2)</sup> QUIN. SELLA, Nuovo Cimento 1856, Bd. 4, p. 93.

$$\frac{xX}{a^2} + \frac{yY}{b^2} + \frac{zZ}{c^2} = 0.$$

Größen, die proportional den  $\frac{a^2}{X}, \frac{b^2}{Y}, \frac{c^2}{Z}$  sind, können als Achsenabschnitte einer solchen Fläche angesehen werden.

Im vorliegenden Fall wird nun eine Fläche, deren Achsenabschnitte proportional den  $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}$  sind, mit dem Ellipsoid verknüpft, folglich gilt  $\lambda \frac{a^2}{X} = \frac{a}{h}, \lambda \frac{b^2}{Y} = \frac{b}{k}, \lambda \frac{c^2}{Z} = \frac{c}{l}$ . Hier braucht man nur noch gemäß Gleichung (1) die  $X, Y, Z$  durch  $x, y, z$  zu ersetzen, dann folgt  $x:y:z = h:k:l$ .

#### 48. Lückenlose Raumausfüllung

Die geraden Prismen und dementsprechende Aufeinanderstichtungen der kristallographisch-regelmäßigen  $n$ -Ecke (inkl. Rhombus und Rechteck) eignen sich zur lückenlosen Raumausfüllung ohne weiteres. Ebenso im regulären System der Würfel und das Rhombendodekaeder. Auch unter den Kubooktaedern existiert ein hierfür geeignetes <sup>1)</sup>. (Vgl. E. SOMMERFELDT, Phys. Krist. d. Strukt. I. c.). Auch die Beziehungen, welche die Hauptkörper (im Sinne BRAVAIS' verstanden) und Raumeinheiten zur lückenlosen Raumerfüllung darbieten, sind dort erwähnt (I. c., p. 27). FEDOROW's Paralleloeder und Stereoeder hängen mit diesem Begriff zusammen, auf ihre Beziehungen zu den Kugelpackungen kann hier nur hingewiesen werden. Letztere haben neuerdings durch NIGGLI <sup>2)</sup> eine veränderte Auffassung erfahren, indem nicht nur die Lagen, sondern auch die Richtungsunterschiede in Betracht gezogen und kettenartige Zusammenhänge der homologen Richtungen hierbei konstruiert werden.

<sup>1)</sup> Um diesen Satz durch eine anschauliche Methode plausibel zu machen, kann man wie folgt, verfahren: Man mache Würfel mit „Kombinationskanten“, deren 8 Ecken durch nur ganz kleine Oktaederflächen abgestumpft sind, zu Grundkörpern einer Raumausfüllung, welche fast lückenlos erscheint, abgesehen von „kleinen“ Zwischenoktaedern; also ganz lückenlos, wenn man diese noch hinzurechnet. Nun vergrößere man aber die Oktaeder mehr und mehr auf Kosten der Würfel. Als extremstes Ziel hiervon könnte man die Anordnung von Oktaedern (vgl. § 49) im Raum bezeichnen, dazwischen existiert nun ein „Gleichgewicht“, in welchen die „hinzugerechneten“ Oktaeder gerade um so viel auf Kosten des Würfels sich vergrößert haben, daß sie kongruent werden mit den verkleinerten ursprünglichen Würfeln. (Vgl. die „Kombinationskanten“ der Würfel, in E. SOMMERFELDT, Phys. Krist. d. Strukturen, Leipzig 1907, Fig. 33 auf S. 25.)

<sup>2)</sup> P. NIGGLI, Krist. Grundbegriffe. Handb. d. experim. Physik, 7, I, Leipzig 1928, S. 281. E. VON FEDOROW, Zeitschr. f. Krist. 1897, Bd. 28, p. 237.



#### 49. Glatte Raumerfüllung

Außer den im vorigen Paragraph genannten Körpern eignen sich auch die aus ihnen durch affine Verzerrungen hervorgehenden Körper zur lückenlosen Raumerfüllung; wobei die Kugeln sich zu Ellipsoiden deformieren. Unter sehr allgemeinen Gesichtspunkten hat MINKOWSKI<sup>1)</sup> diese Probleme behandelt. Für den Kristallographen ist die glatte Ausfüllung wichtiger als die lückenlose. Es erfordert das Oktaeder nebst Tetraeder einige Anmerkungen hierfür: reiht man kongruente Oktaeder längs den a-, b-, c-Achsen aneinander, so ist es nicht möglich, die tetraedrischen Zwischenräume durch Oktaeder auszufüllen. Dagegen kann man ähnlich wie beim „Prinzip der erlaubten Abänderung“ durch Verteilung der Lücken auf die Grundoktaeder zu Parallelipipedern (deren Ecken tetraedrisch spezialisiert sind) gelangen, welche den Raum lückenlos erfüllen. Außerdem gilt für den Aufbau gemäß HAUY'S „Dekreszenzen“ das Oktaeder als bevorzugt, weil es in glatten Fortwachungsflächen beliebig große Oktaeder (abgesehen von den Lücken) zu erzeugen gestatten, im Gegensatz zu den 24- und 48-Flächnern, die reliefförmige „Pallisadenflächen“ oder „Fazettierungsfalten“ bei Zugrundelegung einer der drei Grundformen ergeben. Endlich läßt sich ein großes Oktaeder als restlos zerlegbar in kleine Oktaeder bezeichnen, wenn man auch verzerrte Oktaeder als Teilstücke akzeptiert, solange nur der Winkelkonstanz genügt ist<sup>2)</sup>. Dieses Zerschneiden kann im übertragenen Sinn als eine translatorische Verzerrung<sup>3)</sup> der Oberfläche bezeichnet werden. Da bei einem regelmäßigen Körper sämtliche Flächen gleichartig und nur unter einem einzigen charakteristischen Winkel gegeneinander geneigt sind, so existiert auch nur ein Typus einer solchen Verzerrung für jeden regelmäßigen Körper.

#### 50. Dekreszenzen und glatte Flächen

Bei der Berechnung der Dekreszenzen bereiten die Fazettierungsfalten große Schwierigkeiten, da durch sie das Oberflächenmaß<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> H. MINKOWSKI, Gesammelte Abhandlungen, Bd. II, S. 3—42. Auch Göttinger Nachr. Math.-naturw. Abt. 1904, S. 311—355.

<sup>2)</sup> Dem widerspricht es nicht, daß — wie MAX DEHN bewiesen hat (Math. Ann. 1902, Bd. 55, S. 465) — ein reguläres Tetraeder unmöglich durch Zerschneiden und Zusammensetzen in zwei reguläre Tetraeder verwandelt werden kann. — Oben wird das Tetraeder wie ein „verzerrter“ Teil des Oktaeders behandelt.

<sup>3)</sup> Diese Verzerrungsart ist total verschieden von der helikoidalen, welche den Flächenpolfiguren der Schraubungssysteme beigelegt wird.

<sup>4)</sup> Statt dessen kann man auch das Gewicht des unendlich schmalen Körpers einführen, welcher längs der Oberfläche abgeschnitten wird. Pro Einheit der Oberfläche verändert sich auch dieses in höchst komplizierter Weise sobald Fazettierungs-

meist irrational verändert wird. Bei der Vereinigung kleiner Würfel resp. Dodekaeder zu größeren solchen bleibt aber das Oberflächenmaß völlig ungeändert; bei der oktaedrischen Raumerfüllung ändert es sich höchstens um ein kleinzahliges Multiplum (nämlich, wenn man die tetraedrischen Lücken unausgefüllt läßt<sup>1)</sup>).

Man kann hiernach sagen: Die gleichen Typen, welche in der Gitterlehre des regulären Systems auftreten (kubischer, oktaedrischer, dodekaedrischer Typ) erscheinen auch in der Raumteilungslehre, sie sind die Typen der glatten Raumerfüllung und glatten Flächen.

Auf die Unterscheidung MAX DEHN'S zwischen raumgleich, zerlegungsgleich und ergänzungsgleich sei hier noch hingewiesen<sup>2)</sup>.

### 51. Gruppentheoretisches über die Appositionen und symmorphen<sup>3)</sup> Gruppen

Die Translationen der 14 BRAVAIS'schen Gitter lassen sich als triperiodisch gemachte Gruppeneinsen und insofern als „triviale Kongruenzübertragungen“ den Drehungen gegenüberstellen. Daher läßt sich voraussagen, daß die höchste Bewegungsgruppe des Diskontinuums 24 translationsfreie Operationen besitzt, die sich auf 48 erhöhen, wenn man auch Bewegung mit Umlegung der Winkel meint. Durch Adjungieren der appositionsmäßigen Vervielfältigung wird aus der endlichen Bewegungsgruppe eine unendliche.

Seinen Satz des Isomorphismus konnte SCHÖNFLIES nur deshalb aufstellen, weil die Aufeinanderfolge zweier Translationen niemals

fallen existieren, die eben nur bei Zugrundelegung von Würfel, Oktaeder, Dodekaeder fortfallen. Ähnliches für Schichten, die aus Kugeln bestehen, hat JOHNSON berechnet (Centraltbl. f. Min. 1909, S. 302. Not. über Rogenstein).

<sup>1)</sup> Man kann diese Zwischenräume auch dadurch ausfüllen, daß man um jedes Oktaeder ein Rhombendodekaeder beschreibt: hiervon ausgehend löst F. HAAG einige Probleme der Raumteilung durch unendliche Reihen (l. c. Programm, Rottweil 1887, S. 19).

<sup>2)</sup> MAX DEHN, Math. Annalen 1902, Bd. 55, S. 314. Vgl. auch B. KAGAN ebd. 1903, Bd. 57, S. 421.

<sup>3)</sup> Teilt man die Translationen in anderer Weise als BRAVAIS und SCHÖNFLIES ein, so entfällt mit der Anwendbarkeit des Isomorphismus das konfigurationsmäßige Erfassen der 230 Gruppen. Legt man den Bausteinen Eigensymmetrie bei, so kann man dieser rein appositionsmäßigen Wiederholung eine helikoidale als Unterfall einreihen, wofür im nächsten Abschnitt die Grundlagen festgelegt werden (§ 57). Als symmorph und nur „trivial verschieden“ sollen die zur gleichen Symmetriegruppe des Kontinuums gehörigen einfachen Formen von jetzt ab gelten, da das Zusammenfallen resp. Fazettieren, das den Übergang von den Formen dritter Spezies zu den Grenzformen (resp. den umgekehrten Übergang) vermittelt, für das Studium des Diskontinuums als unwesentliche und stets ausführbare Nebenänderung gelten muß. Diese Umänderungen bedeuten ja nur, daß man gelernt hat, in den Grenzformen zugleich die allgemeine Spezies wiederzuerkennen und rückwärts letztere in die Grenzformen zusammenzufalten.

auf eine Drehung und niemals auf eine Spiegelung führt. Nicht zu verwechseln mit der Translationsgruppe ist das Translationsgitter: dieses kann als inversionsbeständig gelten, solange man es als Punktgitter ansieht. Anders aber, wenn man die Punkte durch ein „allgemeinstes Objekt“ ersetzt. Denn ein solches bleibt sowohl den Plus- wie auch den Minustranslationen gegenüber invariant, d. h. es geht weder durch diese noch jene in sein Spiegelbild über. Also die beiden Arten von Translationen führen den Mathematiker dazu, gemäß der Minimalsymmetrie zwei Arten von Objekten zuzulassen, die sich wie Plus und Minus verhalten. — Aber die Stereochemie, die man zur Begründung dieser Auffassung mit heranzuziehen sucht, betrachtet eher die maximalsymmetrischen Gedankengänge. Sie operiert mit symmetriellosen Objekten nur, falls die Lage der chemischen Valenzen (d. h. von mindestens vier innerhalb eines Atoms) einen Anlaß zu solcher Symmetrieverminderung bietet. Der Gedanke, Punkttransformationen eines Raumstücks als Bewegungsgruppen anzusehen, wurde in den Forschungen FELIX KLEIN's, nachdem er von HELMHOLTZ<sup>1)</sup> zuerst ausgesprochen war, eingehend studiert, und zwar bevor die Arbeiten von SCHÖNFLIES erschienen, der seinerseits die Anregung hierfür von F. KLEIN erhielt. Auch daß die Mehrdeutigkeit der Punktsysteme im Sinne der Minimalsymmetrie ausgelegt wird<sup>2)</sup>, hängt hiermit zusammen, während doch z. B. mit dem Wort „Würfel“ zunächst der vollsymmetrische gemeint wird, im Sinn der schlichten Geometrie (vgl. auch § 58—59).

## 52. Oktanten und Hauptkörper der Translationsgruppen

Da die Anzahl der Gitterecken und -kerne gleich groß ist (obgleich von letzteren sich 8 in jeder Ecke schneiden) gelingt es sofort jeder Ecke gerade einen Kern zuzuweisen; etwa den, welcher im positiven Oktanten liegt, also über den  $+a$ ,  $+b$ ,  $+c$  Halbstrahlen steht. Bei dieser Zuweisungsart bezeichnet man im Fall des reduzierten Gitters den Kern als „Hauptkörper“. So verfuhr bereits BRAVAIS für den Fall ebener Netze<sup>3)</sup>. Man kann aber auch

<sup>1)</sup> H. VON HELMHOLTZ, Verh. d. naturw. med. Vereins Heidelberg 1866, Bd. 4. Auch Wiss. Abh. Bd. 2, S. 610. Gött. Nachr. 1868, S. 193.

<sup>2)</sup> SCHÖNFLIES, Mathem. Annalen 1889, Bd. 34, S. 172. Sein Verfahren den mehr physikalischen Standpunkt SOHNCKE's mit dem mathematischen Grundgedanken der Bewegungstransformationen zu durchsetzen, führte ihn zur minimalsymmetrischen Auffassung der Punktsysteme, durch welche deren Mehrdeutigkeit aufgehoben wird. SOHNCKE bevorzugte die Achsen, weil sie allen Symmetriestufen des Kristallsystems gemeinsam sind, und weil die Symmetrieebene leicht „hinzugedacht“ werden können aber er operierte maximalsymmetrisch.

<sup>3)</sup> A. BRAVAIS, Abh. üb. d. Syst. v. regelm. verteilten Punkten 1848, Ostwalds Klass. 1897, Nr. 90, S. 27.

das Zentrum der Kerne als den charakteristischen Punkt betrachten. In diesem Sinn werden Hauptkörper und Raumeinheiten einander gegenübergestellt <sup>1)</sup>, ohne daß man dabei auf die Unterscheidung zwischen Paralleloedern und Stereodern Bezug zu nehmen brauchte, letztere ist für die reine Symmetriellehre entbehrlich <sup>2)</sup>).

## Abschnitt 6: Naturwissenschaftliche Grundlagen und Anwendungen des Diskontinuums

### A. Grundlagen

#### 53. Reduzierte Gitter und die Hypothese von Curie

So weitgehend die geometrischen Analogien zwischen Kontinuum und Diskontinuum sind, besteht andererseits ein großer Unterschied hinsichtlich des naturwissenschaftlichen Gebrauchs, den der Kristallograph von ihnen machen darf. Nur so lange er am Goniometer arbeitet, gebraucht er die von metrischen Verhältnissen freie Darstellung der Vierseitskonstruktionen. Die sonstigen Arbeitsweisen verweisen ihn nicht etwa auf die räumlichen Verallgemeinerungen der Möbius'schen Netze, sondern auf einen ganz speziellen Fall, auf die Raumgitter.

Mit dem Begriff des Gitters ist derjenige des reduzierten Gitters engstens verknüpft. Wenn im regulären System den Flächen eines Würfels die dichtest besetzten Gitterebenen parallel laufen, so wird man im triklinen Fall das Gitter doch mindestens einem Kubus so ähnlich wie möglich machen <sup>3)</sup>. Dies kann dadurch geschehen, daß man unter den Transformationen, denen gegenüber das Kristallvolum (§ 46) invariant ist, die geeignetesten aussucht. Hierin besteht, kurz gesagt, das Reduktionsproblem der quadratischen Formen.

Ihre empirische Ermittlung, sei es durch Röntgenographie oder auf anderem Wege, ist das erste Ziel der Strukturtheorie; es sei hier als im Prinzip gelöst angenommen. Dann läßt also der trikline Kristall sich „richtig“ aufstellen, und zwischen den drei Aufstellungsarten des § 27 wird man entscheiden können gemäß der Netzdichtigkeit. Damit sind aber alle Voraussetzungen dafür erfüllt, das kettenmäßige Verfahren des § 25 einzuleiten und dadurch bei beliebig hoher Ordnungszahl die noch relativ einfachen Flächen (die sogenannten „Kernflächen“ JUNGHANNS) empirisch festzulegen.

Hiernach liegen zwei Hypothesen vor: die eine wird meist als CURIE'sche Annahme bezeichnet und setzt den Zusammenhang zwi-

<sup>1)</sup> E. SOMMERFELDT, Phys. Krist. d. Strukturen, Leipzig 1907.

<sup>2)</sup> Sie führt zu einer Einteilung nach mehr als 1000 Fällen (vgl. FEDOROW l. c.).

<sup>3)</sup> Dieser kann immer noch flächenbesetzt oder innenbesetzt sein.



schen Netzdichte und der Reihenfolge der Wachstumsflächen fest, die andere besagt, daß schon vorher die Reihenfolge innerhalb der allgemeinsten Netze wohlgeordnet sein müssen, d. h. daß diese sich zu Gittern spezialisierten, welche die Bestimmung des reduzierten Gitters gestatten.

#### 54. Unterscheidung von perfekt und rhythmisch (z. B. „hindernisartig“) besetzten Gittern

Der Begriff „Diskontinuum“ läßt es an sich unentschieden, ob eine zerstreut liegende, oder zusammenhängende Menge von Punkten gemeint sei. Sogar das Rationalitätsgesetz schließt nur die Bezugnahme auf eine völlig perfekte<sup>1)</sup>, nicht aber auf eine dichte Menge von Punkten aus. Das andere Extrem gegenüber einer überall dichten Verteilung wird dadurch gebildet, daß nur die Ecken der Fundamentalbereiche mit Materie besetzt sind (Fall des rhythmischen Hindernisses, resp. rhythmisch verteilter Vorzugspunkte). Bildet für jenen Fall die allgemeinste (asymmetrische) Gruppeneins das Analogon im Kontinuum, so ist letztere Auffassung durch das  $> 1, \bar{1}, 0 <$  Gebilde vorbereitet; bei genereller Auffassung, d. h. derart, daß man die ausgezeichneten Stellen resp. Grenzstellen der Fundamentalbereiche gar nicht verläßt. Auch das Prinzip der erlaubten Abänderung tritt dann zurück. Denn es besagt, daß die ausgezeichneten Stellen invariant bleiben müssen bei dem wechselseitigem Austausch, der zwischen gleichgroßen Stücken von einem Bereich zum anderen statthaft ist<sup>2)</sup>.

#### 55. Achsenkreuz und Symmetriegerüst

Die vektormäßige Denkweise verdient zur Beschreibung der triperiodischen Polyedergruppen schon deshalb besondere Beachtung gegenüber der koordinatenmäßigen, weil letztere zu einer größeren Willkürlichkeit in der Wahl des Bezugssystems führt.

Die Freiheitsgrade, welche im Diskontinuum das triperiodische Achsenkreuz im Vergleich zum Symmetriegerüst besitzt, mache man sich durch Analogieen mit dem Kontinuum klar, wofür hier folgende Beispiele und Beziehungen zur Literatur angeführt seien: Durch eine einzige Pyramide resp. Doppelpyramide wird nur das Genus, nicht aber die Entscheidung zwischen Pyramide 1. 2. 3. Spezies festgelegt, so daß die Achsenkreuze einen Freiheitsgrad der Bewegung um die

<sup>1)</sup> Dieser von CANTOR ausgearbeitete Grundbegriff ist sehr anschaulich behandelt in F. KLEIN's Elementarmathem. v. höheren Standp. Leipzig 1927, Bd. 1, S. 271 ff.

<sup>2)</sup> Über dieses Prinzip vgl. vom mathematischen Standpunkt F. KLEIN, Automorphe Funktionen 1900, Kap. I und vom kristallographischen: E. SOMMERFELDT, Phys. Krist. d. Strukturen 1907, S. 5.

Achse der Pyramide besitzen. Dieser erhöht sich für die Tetartoedrien  $\{()p\}$  insofern, als auch der Nullpunkt auf der Pyramidenachse einen Freiheitsgrad hat, was allerdings im Kontinuum belanglos ist. Im Diskontinuum folgt hieraus für das einzelne symmorphie Punktsystem, daß man Symmetrieebenen parallel zu den Hauptebenen entweder zulassen oder „wegdenken“ kann. Das einzelne Punktgitter läßt sich also ebensogut tetartoedrisch wie pyramidal-hemiedrisch deuten.

Im ersten Fall hat man den Nullpunkt in die Hauptnetze selbst hineinzulegen, im anderen aber unsymmetrisch<sup>1)</sup> zwischen zwei solche zu stellen. — Statt des Nullpunkts kann ein zweites Punktsystem gleichsam als „triperiodischer Nullpunkt“ zugefügt werden.

Dazu kommt nun, daß in den triklinen und den Zweiecksfällen auch schon der Enantiomorphismus nur an Kombinationen, nicht an der einzelnen Form  $\{hkl\}$  visuell erkannt werden kann.

Durch Ineinanderstellen von Gittern eröffnet sich demnach die Möglichkeit, den Vektoren (als Träger von Punktreihen gedacht) denjenigen Symmetriecharakter aufzuprägen, welcher in § 3 für das Kontinuum im Durchschnittswert als gegeben betrachtet wurde. Dieses Ineinanderstellen hat man nach eben jenen Symmetriestufen vorzunehmen, die im Zusammenhang mit § 3 für die Zusammenstellung korrelater Teilformen zu höheren vollendeten Formen eingeführt werden.

## 56. Absolute gegenüber abhängigen Eigenschaften im Gitter

Als „absolut“ seien Umformungen irgendeiner Figur, die in ein zweites umfassenderes „Medium“ eingebettet wird, dann bezeichnet, wenn die Figur unabhängig vom „Medium“ sich umformen kann oder trotz der Umformungen, die das Medium erfährt, in Ruhe bleiben kann. Ist sie aber gezwungen etwaige Umformungen des Mediums mitzumachen, so soll eine solche Figur als „abhängig“ zum Medium umgeformt gelten. Als „abhängig“ wollen wir das Verhältnis eines Gitters zu seinen Umsäumungsfiguren gegenüber reziproken Umformungen auffassen: geht man vom ursprünglichen zum reziproken Gitter über, so soll auch die Umsäumungsfigur sich reziprok ändern.

<sup>1)</sup> Es ist ersichtlich, daß ein mitten zwischen zwei Netzebenen gelegener Nullpunkt den bevorzugten Fall 2. Stellung bedeutet, während die allgemeinste Lage (ähnlich bei den Pyramiden) die dritte und letzte Möglichkeit bedeutet. Um trapezoedrische Symmetrie  $()s$  in holloedrische  $()si$  überzuführen, hat man demnach zweierlei Möglichkeiten: entweder faßt man die Basis der Doppelpyramide durch deren Fazettierung das Trapezoeder entsteht, selbst als Symmetrieebene auf, oder aber man macht eine Parallelfäche, die von jener um die halbe vertikale Translation absteht, zur Symmetrieebene.

Durch die früheren Betrachtungen über Reziprozität und glatte Raumerfüllung erscheinen die Flächen der allgemeinsten Formen (hkl) „verdächtig“ insofern, als sie vielleicht oft nur Scheinflächen sind, die submikroskopische „Dekreszenzhügel“ tragen. Solche Flächen haben nach ihrer diskontinuierlichen Beschaffenheit einen ausgesprochen abhängigen Charakter an sich.

Als anderes Beispiel sei angenommen, daß Korallentierchen „Mikroinseln“ bauen um Keime, die im Meer regelmäßig etwa nach tetragonalen Gittern verteilt sind. Sie arbeiten automatisch <sup>1)</sup> nach Formen 1. oder 2., nicht etwa nach solchen 3. Stellung; sie betätigen sich so, als ob feste Symmetrieebenen in den Keimen steckten, und wirken „abhängig von diesem“; nicht aber so, als wenn das Gerüst einen Freiheitsgrad besäße, der zur pyramidalen Hemiedrie führen würde. Man sieht, daß diese Betrachtungen in engem Zusammenhang zu den Anwendungen des Prinzips vom „zureichenden Grunde“ stehen: Es existiert für die Korallentierchen kein Grund mit einer niedrigeren Symmetrie zu bauen, als das ihnen gegebene Punktsystem sie besitzt. Mit anderen Worten: sie arbeiten eher im Sinne der Maximalsymmetrie als der Minimalsymmetrie.

Letztere wird am kürzesten als die Lehre von der asymmetrischen Gruppeneins bezeichnet: Solange man mit dieser das Korallentierchen nicht identifiziert, wird man für einen visuellen Enantiomorphismus die Verteilung der Gitterpunkte verantwortlich machen, also eine helikoidale Lagerung schon voraussetzen, ehe die Einfügung von Materie erfolgt. Man vergleiche hiermit die Kontroverse zwischen SOHNCKE <sup>2)</sup> und SCHÖNFLIES <sup>3)</sup>, die sich im wesentlichen (nur abstrakter ausgedrückt) um die Mehrdeutigkeit der Symmetrie dreht und um die Abhängigkeit, welche das Achsenkreuz hierbei besitzt.

## 57. Axiome für die Einteilung der nichtsymmorphen Gruppen und 1. für die rein aufbauende, 2. für die rein abbauende Denkweise

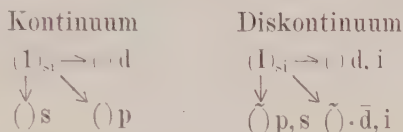
Die Grundzüge für die Unterteilung der asymmorphen Gruppen ergeben sich als Analogien zu dem Pfeilschema des § 6, in welchem jetzt die Gesamtheit der 73 symmorphen Gruppen als gegeben betrachtet und kurz mit  $\{I_{81}\}$  bezeichnet sei. Dem Zeichen  $()s$  ist im Gebiet des Nichtsymmorphen  $\tilde{}$  analog: hierdurch werden die mit direkter Kongruenz sich begnügenden aber helikoidal abgewandelten Gruppen erfaßt. Dem früheren  $()i$  nebst  $()d$  entsprechen im Gebiet des Nichtsymmorphen die Unterfälle, welche ohne das Zeichen ~

<sup>1)</sup> Ihnen „eigene“ Asymmetrie setzen wir in den Korallentierchen nicht voraus.

<sup>2)</sup> SOHNCKE, Zeitschr. f. Krist. 1892, Bd. 20, S. 447.

<sup>3)</sup> SCHÖNFLIES, Zeitschr. f. physik. Chemie 1892, Bd. 10, S. 517.

aber mit einer den Symmetrieebenen beizulegenden Translationskomponente (Zeichen  $d$ ) symbolisierbar sind<sup>1)</sup>. Endlich ist auch die Aufeinanderfolge beider Möglichkeiten zu berücksichtigen („doppelgradig nichtsymmorphe Systeme“), auf die der diagonale Pfeil und das Zeichen  $\cdot$  hinweisen. Nebeneinandergestellt entsteht so folgende Übersicht:



Im einzelnen ist freilich die Anzahl der „Stellungsverschiedenheiten“ für die Teilgitter so groß, daß das Prinzip des rechteckigen Konfigurationsschemas an praktischem Wert einiges verliert. Diese Stellungsverschiedenheiten hängen stets mit den ausgezeichneten Punkten der Elementarkörper zusammen<sup>2)</sup>. Z. B. bieten die „einfach primitiven Elementarkörper“, d. h. die einer appositionsmäßigen Besetzung ihrer Innen- und Flächenmitten noch fähigen Grundkörper auch mehr Fälle für die Besetzung mit Symmetriezentren und Symmetrieebenen dar als die schon auf der höchsten Stufe der Appositionssymmetrie (vgl. § 51) stehenden Grundkörper. Aus ähnlichen Gründen lassen z. B. die zusammengesetzten Säulensysteme<sup>3)</sup> SONNCKES (z. B. (IV) $s$ ) sich auf doppelt so viele Arten durch Einfügung von Symmetriezentren erweitern als die einfachen (z. B. (IV) $p$ ).

Angemerkt sei noch, daß es obigem Einteilungsprinzip zuwiderlaufen würde, die doppelgradig nichtsymmorphen Systeme im rechteckigen Schema in eine Reihe zu stellen mit den nur eingleadig nichtsymmorphen. Erstere haben — wie die diagonalen Pfeile im Schema zeigen — in den vier seltenen Restgruppen des Kontinuums ihr Analogon (vgl. § 3).

Daß unter den allgemeinsten Voraussetzungen jeder der 65 azen-trisch gedachten Systemtypen durch Inversionen auf mindestens eine Art erweiterbar ist, ergibt sich sogleich, wenn man die Inversion als speziellen Fall der Ähnlichkeitstransformation auffaßt. Dadurch gelangt man zur sogenannten Hauptgruppe der Geometrie nach den gewöhnlichen Kompositionsregeln<sup>4)</sup> und man braucht nur den Streckungs-

<sup>1)</sup> Soweit könnte man von „eingleadigem Nichtsymmorphwerden“ sprechen. Statt der Spiegelungsebenen kann auch das Symmetriezentrum nichtsymmorph orientiert werden.

<sup>2)</sup> Hierdurch führen sie wieder auf Beziehungen zur Lehre von den regelmäßigen Körpern.

<sup>3)</sup> Auch für die Schraubungssysteme gilt in der Mehrzahl der Fälle dieser Satz.

<sup>4)</sup> Das heißt, indem man die Symmetrieeoperationen der gleichberechtigten Untergruppen in ein rechteckiges Schema schreibt, wie bereits GALOIS lehrte. Vgl. besonders auch FELIX KLEIN, Vorles. üb. d. Ikosaeder, Leipzig 1884, S. 24 ff.



faktor nachträglich gleich minus eins zu setzen, um zur reinen Inversion zu gelangen. Diese Schlußweise hat bereits WEBER<sup>1)</sup> auf endliche Gruppen angewandt. Sie wird für Strukturen besonders deutlich, wenn man sich auf rhythmische Gitter beschränkt, die man als ineinandergestellte BRAVAIS-Gitter ansehen kann und schon einzeln, d. h. vor ihrer Ineinanderstellung mit Symmetriezentren behaftet. Dagegen widerspricht den Voraussetzungen der rein aufsteigenden Denkweise die Annahme, daß helikoidale Punktsysteme zentrische Bausteine besitzen könnten. Es müßte ihr zufolge auch die Wirkung zentrischer Bausteine aufeinander zentrischen Charakter in sich tragen, der sich auch auf die Gruppierungsweise übertragen müßte, da letztere ja nur als Folge dieser gegenseitigen Wirkungen bei aufsteigender Denkweise gilt.

### 58. Absoluter Enantiomorphismus und Aggregat von 4 Punktgittern

Gemäß der aufsteigenden Denkweise wird der Enantiomorphismus von vornherein für eine selbstverständliche Eigenschaft der letzten Bausteine gehalten. Innerhalb der Gruppen erster Art darf man nur die eine der beiden Bausteinspezies für die einzelne Gitterspezies verwenden; zwischen der rechten und linken Spezies hierbei zu wählen, bleibt aber dem menschlichen Geist völlig unentschieden.

Auf Punktgitter bezogen bedeutet dies, daß mindestens vier Exemplare ineinander zu stellen sind; denn der Mathematiker vermag nur durch mindestens vier Punkte den Enantiomorphismus eines Bausteins auszudrücken, ebenso wie der Stereochemiker vier räumlich verteilte Valenzen eines Atoms als Minimum für das Auftreten von atomarer Asymmetrie erkannt hat.

Der Chemiker stellt durch Spezialannahmen über die Valenzen im Atom einen relativ zu diesen eintretenden Enantiomorphismus auf. Die Majorität der heutigen Kristallographen erhebt aber den Enantiomorphismus zur Universaleigenschaft. Ob sie damit Recht behalten wird, kann nur genaueste Experimentalforschung entscheiden.

### 59. Abhängiger Enantiomorphismus und Aggregat von 2 Punktgittern

Es kommt für das Diskontinuum darauf an, *eine solche Gruppeneinheit nachzuweisen, welche in ähnlicher Weise aus Untereinheiten zusammengesetzt ist, wie das „Atom“ des Chemikers aus Valenzen*. Enantiomorphie erscheint dem Chemiker als eine von der Sättigungsart

<sup>1)</sup> WEBER, Lehrb. d. Algebra 1895, Bd. II, Kap. 1.

der Valenzen abhängige, also schwerlich als eine absolute Eigenschaft. Im Einklang hiermit stehen auch die Formulierungen über die Ablenkungen (= Spannungen) der Valenzwinkel und die hierdurch bedingte atomare Asymmetrie der Stereochemiker. Diese gilt relativ zum Gittergerüst, solange man letzteres für eindeutig bestimmt durch die triperiodisch aneinander gereihten Atomvalenzen hält. Dadurch nähert man sich dem Standpunkt von GROTH, der die Ineinanderstellung von Gittern bevorzugt vor der anderen Auffassung, nach welcher dem Enantiomorphismus ein absoluter Charakter zukommen soll.

Wenn der Stereochemiker Annahmen über die intramolekulare Orientierung der Atome aufstellt, so pflegt er unabhängig vom kristallographischen Diskontinuum und zwar zunächst direkt innerhalb des isotropen Raumes zu operieren, dann müssen z. B., um das VAN'T HOFF'sche enantiomorphe Kohlenstoffatom zu erzeugen, alle 4 Valenzen auf ungleiche Art abgesättigt werden<sup>1)</sup>. Der kristallographischen Denkweise entspricht es ebensogut die Vehikel der chemischen Valenzen von vornherein gitterförmig -- nehmen wir z. B. an triklin-pinakoidal -- zu gruppieren. Dann genügt bereits die symmetrievermindernde Ineinanderstellung zweier Gitter, um Enantiomorphismus hervorzubringen. Unter diesem Gesichtspunkt hat unter anderem ST. KREUTZ<sup>2)</sup> die Symmetriefälle besprochen. Ähnlich haben auch die Stereochemiker durch symmetrievermindernde Zusammenstellung zweier Teilmolekeln, die einzeln noch mit holoedrischer Kristallsymmetrie vergleichbar sind (etwa mit monokliner), enantiomorphe Molekelmodelle erzeugt. Diese Art von Enantiomorphismus besitzt also abhängigen Charakter relativ zur Molekel. Sie wird jetzt allgemein zugegeben, obgleich PASTEUR sie noch nicht kannte.

Die absolute Formulierung, welche die rein aufsteigende Denkweise, die Lehre von der asymmetrischen Gruppeneins, dem Enantiomorphismus verleiht, entspricht annähernd dem Standpunkt PASTEUR's, bringt aber doch nicht zum Ausdruck, daß der Chemiker wenigstens relativ zum Atom immer noch eine Abhängigkeit voraussetzt.

Dagegen läßt sich mit den neueren chemischen Forschungen von POPE u. a. die absteigende Denkweise der Kristallographie in Parallele stellen. Nach ihr kann ein Punktsystem um so mehr seine Maximalsymmetrie einbüßen, je mehr es mit Materie nachträglich besetzt wird, falls nämlich die Symmetrie der letzteren nicht im Einklang ist mit der Maximalsymmetrie des Punktsystems.

Obgleich z. B. GROTH, KREUTZ und der Verf.<sup>3)</sup> auf diese ab-

<sup>1)</sup> Um aus kugelförmigen Bausteinen ein enantiomorphes dreidimensionales Gebilde herzustellen, muß man ebenso als Minimum vier Kugelarten benutzen; für Ineinanderstellungen von Gittern erleidet aber dieser Satz eine Ausnahme.

<sup>2)</sup> ST. KREUTZ, *Elemente der Theorie der Kristallstruktur*, Leipzig 1915.

<sup>3)</sup> E. SOMMERFEEDT, *Fortschr. d. Min.* 1931, I. c. S. 37.

steigende Denkweise hinwiesen, liegen Experimentalarbeiten vom modernen Standpunkt darüber nicht vor.

## B. Anwendungen und Ausblicke

### 60. Mimesie und Zwillingsbildung

Da im kubischen Kontinuum ein Unterschied zwischen einem Punktgebilde und seiner Polarform überhaupt nicht besteht, so ist anzunehmen, daß durch Bezugnahme auf die reduzierte Form dieser Unterschied im triklinen System wenigstens auf den kleinstmöglichen Ausdruck gebracht wird; denn die reduzierte Form ist ja dem Kubus so ähnlich wie möglich. In Anbetracht des häufigen Vorkommens von Mimesie hat die Frage besonderes Interesse, mit welchem Genauigkeitsgrade der Winkelunterschied zwischen den beiderlei Achsenkreuzen, dem erstgewählten<sup>1)</sup> und dem polaren, vernachlässigt werden darf für eine bestimmte Kristallsubstanz. Diese Frage hängt eng zusammen mit derjenigen nach den orthogonalen Zonen und diese mit der Rationalität der Tangentenverhältnisse in der Zone. Von dem hier vertretenen Standpunkt der affinen Transformationen sei hierüber einiges angemerkt.

Die Forderung, daß die für irgendeine bestimmte Temperatur festgestellten Zonenverbände auch für alle Temperaturen genau erhalten bleiben sollten, steht im besten Einklang mit den affinen Transformationen, bei denen ja gleichfalls das anharmonische Winkelverhältnis von vier tautozonalen Flächen erhalten bleibt. Es würde noch eine weitere invariante Funktion solcher Winkel existieren, wenn wirklich das sogenannte Gesetz der Rationalität der trigonometrischen Tangentenverhältnisse diejenige allgemeine Bedeutung besäße, welche NAUMANN ihm zuschreibt<sup>2)</sup>. Obgleich seit langem feststeht, daß im allgemeinsten, triklinen Fall diese Regel nicht erfüllt ist<sup>3)</sup>, so besitzt sie doch für mimetische Kristallarten noch heute Bedeutung. Denn in orthogonalen Zonen, besonders auch in allen Zonen des regulären Systems gilt obige Tangenten-Rationalität, wie NAUMANN bemerkte und V. v. LANG<sup>4)</sup> exakt be-

<sup>1)</sup> Absichtlich gebrauche ich den Ausdruck „gewählt“. Eine feste Entscheidung scheint für den menschlichen Geist hierüber ebenso unmöglich, wie man bei zwei enantiomorphen Formen nicht im absoluten Sinn feststellen kann, welche der beiden die „rechte“ und welche die „linke“ ist.

<sup>2)</sup> NAUMANN, Abhandl. d. sächs. Ges. d. Wiss. 1855, Bd. II. Elemente d. theor. Kristallographie 1856, S. 54 ff., 333 ff., 372 ff. Vgl. auch GRUNERT, Arch. f. Math. u. Phys. 1860, Bd. 34 (I. c.). JOHNSEN, Centralbl. f. Min. 1902, S. 591.

<sup>3)</sup> GER. VOM RATH, Pogg. Ann. 1866, Bd. 128, S. 166. Vgl. auch TH. LIEBISCH, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1877, S. 527 ff.

<sup>4)</sup> V. v. LANG, Sitz. Ber. d. Wien. Ak. (math. phys. Kl.) 1860, Bd. 61, S. 525.

wiesen hat. Wenn nun für gewöhnliche Temperaturen Annäherung an das reguläre System erwiesen ist, so sollte man doch annehmen, daß der Approximationsgrad in einem erweiterten Temperaturgebiet sich nicht wesentlich ändert. Da auch für das hexagonale System dieses Resultat Bedeutung besitzt (LIEBISCH, l. c. S. 530) und andererseits nach FEDOROW stets Annäherung entweder an das reguläre oder hexagonale System existieren soll, verdienen die Folgerungen, welche man aus dem so erweiterten Rationalitätsgesetz ziehen kann, erneute Beachtung und zwar zum mindesten hinsichtlich der approximativen Gültigkeit.

FEDOROW spricht sein Resultat über Mimesie mit den Worten aus, daß die mimetischen Kristalle entweder dem regulären oder hexagonalen Typ entsprechen müssen und daß fast alle Substanzen Mimesie aufweisen. Im Sinne unserer Begriffsbildungen wäre dann zu sagen: Die Triäquivalenz (sei es nun die orthogonale oder die komplanare) ist der Kunstgriff, dessen sich die Natur mit mehr oder weniger hohem Approximationsgrad bedient, um Gruppen von hoher Symmetrie zu erzeugen oder wenigstens nachzuahmen. Dadurch erscheint die eigentliche Symmetrie und die mittels mimetischer Durchwachungen nur nachgeahmte als wesensverwandt.

In Frankreich hat MALLARD, später WALLERANT und FRIEDEL Vorstellungen über angenäherte Symmetrie entwickelt, die sich durch den hier behandelten projektiven Standpunkt teils ergänzen, teils präzisieren und einem einheitlichen mathematischen Gesichtspunkt unterordnen lassen.

Zu der von WALLERANT detaillierten Grundauffassung, daß durch pseudosymmetrische geometrische Lagerung von Bausteinen ein wirklich-symmetrischer physikalischer Effekt erzielt werde, scheint das — von ihm selbst wohl nicht derartig benutzte — Beispiel der trigonalen Achse besonders instruktiv.

Drei kongruente Raumgitter, deren Achsenrichtungen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ein Halbrhomboeder approximieren, während ihre Längen  $1, \sqrt[3]{2}, \sqrt[3]{4}$  betragen, seien pseudosymmetrisch mit übereinstimmenden Anfangspunkt zusammengestellt. Dann erscheint das eine „verlagert“ zum anderen (d. h. nichtrational auf jenes bezogen); aber gerade dadurch, daß die drei zusammenwirken sollen, wird ein Mittelzustand<sup>1)</sup> zwischen den drei Werten  $1, \sqrt[3]{2}, \sqrt[3]{4}$  entstehen und zwar auf der  $a$ -Achse in genau der gleichen Weise wie auf der  $b$ -Achse und  $c$ -Achse. Die physikalischen Resultierenden aus den drei in gleiche Richtung ( $a$ -,  $b$ -, resp.  $c$ -Richtung) fallenden Achsen der Teilgitter haben also zur Folge, daß  $a = b = c$  für das durch Zusammenstellung entstandene

<sup>1)</sup> E. SOMMERFELDT, Phys. Krist. d. Strukt. 1907, S. 114.



Hauptgitter gilt. Eben hierdurch ergibt sich wahre rhomboedrische Symmetrie auch physikalisch.

## 61. Reziproke Gitter in Röntgenographie und Wachstumsfragen angewandt

Die reziproken Raumgitter haben eine sehr interessante Anwendung von EWALD zum Studium der Beugungserscheinungen von Röntgenstrahlen erfahren <sup>1)</sup>. Diese Eigenschaft hängt von gewissen Ordnungszahlen  $h, k, l$  für die einzelne Fläche ab, mit denen sich ähnlich rechnen läßt wie mit Indizes. Z. B. gilt der Satz: Der den Ordnungszahlen  $h, k, l$  entsprechende abgebeugte Strahl ist gleichgerichtet mit einem reflektierten Strahl, wenn die Indizes  $\eta, \alpha, \lambda$  der Reflexionsebene den Zahlen  $h, k, l$  proportional wären.

Ferner ist die Ordnung des Interferenzmaximums der größte gemeinsame Faktor der Ordnungszahlen  $h, k, l$ . Es bestehen also hier interessante Übertragungsprinzipie, die in unserem Zusammenhang wenigstens kurz berührt werden müssen. Näheres siehe in dem Artikel M. v. LAUE'S (Wellenoptik) in Enzykl. d. mathem. Wissensch. 1909—26, Bd. 5, Teil III, S. 359 ff.).

In dieser Abhandlung ist die Reziprozität als wesentlichste Grundeigenschaft der Kristalle betrachtet worden; Röntgenographie und Wachstumsfragen bilden die wichtigsten Gebiete, auf denen man experimentell die in Rede stehenden Probleme untersuchen kann.

## 62. Rolle des Parallelenaxioms

Als Anhang sei hier noch ein Gesichtspunkt erwähnt, der nur rein mathematisches Interesse besitzt. Zu der neueren axiomatischen Richtung der Mathematik, in der besonders HILBERT bahnbrechend gearbeitet hat, steht die Kristallographie z. B. durch das Rationalitätsgesetz in Verbindung. — Auf die Tatsache, daß man das Parallelenaxiom für die Polyederkristallographie nicht bedarf, hat bereits früher E. SOMMERFELDT <sup>2)</sup> hingewiesen. Ebenso regen die Zusammenhänge des Symmetriebegriffs mit dem Satz vom zureichenden Grunde zu axiomatischen Nachdenken an. Endlich liegt es im Wesen der diskontinuierlich genommenen Symmetrie, daß sie gerade die Zwischengrenze zwischen Punkt und unendlich kleiner Raumgröße nicht als einen kontinuierlichen Übergang gelten läßt. Derartige Verhältnisse konnten hier nur angedeutet werden, wegen der vielfachen Beziehungen der Kristallographie zu sämtlichen Nachbarwissenschaften können sie aber nicht unerwähnt bleiben.

<sup>1)</sup> P. P. EWALD, Physikal. Zeitschr. 1913, Bd. 14, S. 465.

<sup>2)</sup> E. SOMMERFELDT, Centralbl. f. Min. 1904, S. 18.

## Literaturverzeichnis

Nach Stichworten als Ergänzung besonders in mathematischer  
Richtung

*Mittelpunkt des Kontinuums:* Der von GRUNERT aus dem Rationalitätsgesetz<sup>1)</sup> geführte Beweis erfordert eine Ergänzung, wenn man eine Konstruktionskugel zugrunde legt. Bei 22 Gruppen fällt deren Mittelpunkt mit dem „Symmetriemittelpunkt“ zusammen (den SCHNEIDER u. SCHLEDE [l. c. Bd. 2, Kap. I] besprechen). Bei den übrigen 10 Gruppen hat der Mittelpunkt einen oder mehrere Freiheitsgrade relativ zum Symmetriegerüst.

*Involutorische Verwandtschaft:* H. WIENER (Ber. üb. d. Verh. d. Sächs. Akad. d. Wiss. 1890, S. 91) hat für das Rechnen mit solchen Verwandtschaften eine Symbolik ausgebildet. Es lassen sich Reihen von ihnen durch Verketteten (z. B. zweizähliger Achsen) herstellen, ähnlich wie NIGGLI's Spiegelungssätze, derart, daß als erzeugend gerade die für gewöhnlich als sekundär behandelten Operationen auftreten, so daß die sonst vorangestellten Hauptachsen erst als Aufeinanderfolgen der zweizähligen Operationen entstehen. Die gegenseitige Orientierung dieser „Kettenglieder“ kann den regelmäßigen Körpern und Polygonen entnommen werden. Die projektive Verallgemeinerung dieser Körper — wie sie in F. KLEIN's Modulfunktionen (l. c.) usw. durchgeführt ist — empfiehlt sich hierbei besonders, da ja Involution ein projektiver Begriff ist. Die Symmetrie als Spezialfall allgemeinerer Verwandtschaften findet sich z. B. noch in folgendem Buch vor: H. GRASSMANN's Ausdehnungslehre von 1862 (vgl. besonders die Anmerkungen der Herausgeber der Gesamterwerke (HERM. GRASSMANN d. jünger. und STUDY)).

*Zweiteilung der Symmetrie und Gruppenschema:* Das im Abschnitt 1 empfohlene Aufsuchen aller 32 Gruppen in dem seit 1829 bekannten Rechteck der 48 Felder wird dadurch interessant, daß man es der modernen „Matrizenmethode“ CAYLEY's gegenübersetzen kann, die sich z. B. in WEISSENBERG's Arbeiten sowie besonders in dem Lehrbuch von SCHLEDE und SCHNEIDER (l. c. Bd. 2, S. 2, Tabelle 2) verwertet findet. CAYLEY führt an der ersten und zweiten Rechtecksseite die gleiche Anzahl von Operationen auf (und zwar die Gesamtzahl also 48 im allgemeinsten Fall, im Kontinuum genügen aber schon 24). Die hierdurch angestrebte „erschöpfende“ Behandlung ist für das Diskontinuum ungeheuer kompliziert und erstreckt sich doch nur auf

<sup>1)</sup> Genauer gesagt nur aus der Verfügung über den Proportionalitätsfaktor, welcher in Verbindung mit dem Rationalitätsgesetz den drei Koordinaten beigelegt wird.

die Untergruppen, nicht aber auf die Ineinanderstellungen spezialisierter Punktsysteme. Bezüglich letzterer scheinen mir auch heute noch die Angaben BARLOW's besonders wertvoll (l. c. Zeitschr. f. Krist. 1893, Bd. 23).

*Randwertformen* (resp. Grenzformen) und *Formen dritter Spezies im Diskontinuum*: An diese Begriffe knüpfen stets irgendwie die Untersuchungen an, ob die Baueinheiten asymmetrisch den möglichst allgemeinen Arten von homologen Punkten der triperiodischen Kongruenzgruppen entsprechen, oder ob sie als symmetrische Körper die singulären Punkte (z. B. die „Keime“ des § 56) umlagern. Die Literatur gliedert sich nun wie folgt: Erstens: Durch möglichst erschöpfende Behandlung der *Untergruppen* suchen NIGGLI, WEISSENBERG und ihre Schüler das Problem zu systematisieren, nachdem WYCKOFF in die Aufstellung der speziellen Punktsysteme eine gewisse Vollständigkeit gebracht hatte. Zweitens: Nicht durchweg hierin inbegriffen sind die aus den allgemeinsten Ineinanderstellungen von Gittern resp. Punktsystemen herleitbaren Unterfälle. Auch ist drittens aus dem Begriff der *kritischen Symmetrie* SCHÖNFLIES' (die eng mit der von ihm als „überflüssig“ aufgefaßten zusammenhängt) nicht immer genaue Übereinstimmung mit Nr. 1 zu erwarten. Endlich bietet die vom Verfasser empfohlene zonale Zusammenordnung der Randwertformen mit den schlicht-geometrisch regelmäßigen Körpern weitere Möglichkeiten.

*Kettenbrüche*: Außer der in Abschnitt 3 bereits zitierten Literatur vgl. besonders noch H. MINKOWSKI, Ges. Abh. 1911, Bd. I, S. 243 ff. Dort werden die Kettenbrüche in genauere Verbindung mit den positiven quadratischen Formen gebracht, ferner scheinen seine „diagonalen Kettenbrüche“ dazu geeignet, nicht nur an die einfachen Gitter, sondern auch an die mit besetzten Maschenmitten die Approximationsmethoden anzuknüpfen, was eine Vereinfachung gegenüber dem Gebrauch ineinandergestellter Gitter bedeuten könnte.

*Höhere Gruppeneins*: Mathematische Unterlagen für den „Abbau“ von Hauptgruppen zu „maximalen Untergruppen“ finden sich besonders klar in HÖLDER's Abhandlungen, s. auch SCHLEDE u. SCHNEIDER (l. c.), p. 315. In gewissem Sinn kann man hierher rechnen die Verflechtung von Kugeln zu höheren Einheiten, mittels deren englische Forscher über die zunächst nur für die 14 Fälle ausreichenden KELVIN'schen Packungen hinausgelangt sind. Vgl. z. B. W. BARLOW, Zeitschr. f. Krist. 1898, Bd. 29, S. 433—588.

*Dekreszenzen*: Betrachtet man BRAVAIS' Punktmethode als ein Verfahren, um „gefaltete“ Molekelschichten auf möglichst einfache mathematische Gebilde zurückzuführen, so bilden die Dekreszenzen ein zweites solches. Jedoch begnügt man sich fast stets damit die Resultate HAUY's zu wiederholen. Die vollständigsten Angaben

scheinen immer noch die von F. HAAG (Programm. Gym. Rottweil 1887; Titel: Die regulären Körper) zu sein, der nach den Methoden für unendliche Reihen die Dekreszenzen berechnet.

*Maximal- und Minimalsymmetrie:* Daß außer der SCHÖNFLIES'schen Auslegung der Punktsysteme auch die maximalsymmetrische möglich ist, zeigte schon BLASIUS (Zeitschr. f. Krist. 1890, Bd. 18, S. 657) und L. WULFF (ib. 1887, Bd. 13, S. 503). Seit 1915 wurden auch die Zwischenstufen eifrigst bearbeitet.

## Zusammenfassung

Die regelmäßigen (Platonischen) Körper resp. Polygone lassen sich nicht nur zu gewöhnlichen  $\{hkl\}$ -Formen, sondern auch zu reziproken  $>1, 1, 0 <$  Formen verallgemeinern. Bei letzteren wird durch Variieren der Zentralabstände der zonale Zusammenhang für die Fundamentalbereiche hergestellt. Anschließend wird durch geometrische Verwandtschaft die Überdeckung der Raumeinheiten eines Gitters mit Primitivformen (Dekreszenzen) veranschaulicht durch diejenige eines Einheitsbereiches der Kontinuumssphäre. Die Grundbegriffe für Kontinuum und Diskontinuum kann man wie folgt einander gegenüberstellen:

- |                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ia. Kontinuum                                                                                                                                          | Ib. Diskontinuum (= Triperiodikum)                                                                                                                     |
| 1. Einfache Gruppeneins,                                                                                                                               | 1. Einfacher (asymmetrischer Baustein und 2. doppelter (symmetrischer) Baustein (Kat. 1, 2a, 2b der Gruppen).                                          |
| 2. doppelte Gruppeneins (Kat. 1, 2a, 2b der Gruppen).                                                                                                  |                                                                                                                                                        |
| II. Zu 1. 11 Gruppen, zu 2. 11 + 10 Gruppen.                                                                                                           | Zu 1. 65 Gruppen, zu 2. 165 Gruppen (= $65 + 10^2$ ).                                                                                                  |
| III. Dem Abstieg von der mindestens zweifach symmetrischen Gruppeneins entspricht der meroederähnliche Abbau nach Teilgittern (umkehrbare Operatoren). |                                                                                                                                                        |
| IV. Den $\pm$ Permutationen von 3—4 Dingen entspricht nach rechteckigem Schema die Hauptgruppe der 48-fachen Symmetrie.                                | Man kann in die 3—4 Dinge Triperiodizität geeignet „hineindenken“ (Molekelschichten!) um mit isomorpher bis 48-facher Symmetrie Nr. IIb zu erschöpfen. |



V. Die Eins gilt als „triviale Symmetrie“, außer bei Eigensymmetrie (höhere Gruppeneins), wo sie die Zerlegung nach Nr. III) vermittelt.

Die Translationen gelten als „triviale Symmetrie“; aber als Appositionen gedeutet liefern sie bei der Zerlegung auch Komponenten zur eigentlichen Symmetrie.

Die 65 Bewegungsgruppen genügen, um alle 230 Gruppen abzuleiten und zu benennen, wenn außer der einfachen noch die verdoppelte Gruppeneins benutzt wird.

Die bis vierfach erhöhte Gruppeneins eignet sich innerhalb des Kristallsystems besonders um die fünf Symmetriestufen nach den Urprinzipien zu beschreiben, des Raumgitters besonders um die Teilchensymmetrie nach den 5 Urprinzipien zu beschreiben.

Die 5 Urprinzipien sind umkehrbar (Nachträgliche Herabminde- rung der Punktsymmetrie durch Materie!).

Es werden die Grundbegriffe in Zusammenhang mit der Vektor- analysis gebracht, so daß in den Endresultaten das Koordinaten- system zurücktritt, was für die 230 Gruppen eine Vereinfachung be- deutet. Die projektiven Methoden lassen unter anderem eine Unter- teilung des triklinen Systems zu, die in Verbindung mit der CURIE- schen Hypothese auf die Ordnungsreihen für Wachstumskräfte an- wendbar ist und zu Vergleichen mit den röntgenographischen Re- sultaten anregt.

Die Kettenbruchmethode gestattet es innerhalb der einzelnen komplikatorischen Normalreihen die weniger wahrscheinlichen Parteen von den wichtigeren zu trennen: sie würde bei bekanntem „wahrem Raumgitter“ aus den Gitterkonstanten die Flächen der maximalen Wahrscheinlichkeit innerhalb der einzelnen Normalreihe zu berechnen gestatten.

# SELTENE NEUE MINERALIEN

*Neu eingetroffen sind:*

**THUCHOLITH**, ein sehr stark radio-aktives, kohlenstoffreiches Mineral aus den Pegmatiten von Henvey Township, Parry Sound District, Ontario, Canada. Das Mineral kann mit fast allen Begleitmineralien geliefert werden, wie Allanit, Cyrtolith, Uranpecherz, Titanit, Pyrrhotit, Granat etc. Es kommt im allgemeinen derb oder knollenförmig vor, ist aber als außerordentliche Seltenheit auf einigen Stufen in scharf ausgebildeten Würfeln als Pseudomorphose von Thucholith nach Uranpecherz vorrätig. (Siehe American Mineralogist, Novemberheft 1930). Aus dem gleichen Vorkommen verschiedene Stufen mit zu Kugeln verhärtetem **Erdöl**.

**URANPECHERZKRISTALLE** aus dem Fluoritpegmatit von Wilberforce, Ontario, Canada. Diese Kristalle sind gut ausgebildete Würfel, meist mit Oktaedern kombiniert. Größtes Exemplar 4 cm Kantenlänge!

**LEPIDOMELAN-KRISTALLE** aus Faraday Township, Ontario, Canada. Herrliche Prismen, mit hochglänzenden, tiefschwarzen basalen Endflächen. Die Kristalle haben bis 16 cm Prismendurchmesser bei einer Höhe von 7,5 cm.

**ELLSWORTHIT** mit Cyrtolith in lachsfarbigem Calcit; reiches Radiumerz von Hybla, Ontario, Canada.

**PERISTERIT**, Majunga, Madagascar. Grau durchscheinende Spaltstücke, mit prachtvollem Mondsteinschiller, auch als eigenartiger Edelstein verschliffen.

**EDELSKAPOLITH-KRISTALLE** vom Rio Pardo, Brasilien. Schöne weingelbe, durchsichtige Kristalle, tafelig und prismatisch. Ein neuer interessanter Edelstein.

**CURIT, SODDIT, SCHOEPIT**, Katanga, Belg. Kongo, und die übrigen schön farbigen Uransalze in ansehnlichen Stufen, derb und kristallisiert.

**STICHIT**, schön violett auf grünem Serpentin, Kaap'sche Hoop, Ost-transvaal.

**CARROLIT**, derb eingesprengt in Calcit, Grube Luishia, Katanga.

**DUFTIT** mit Cerussit auf Mimetesit, Tsumeb, Südwestafrika.

**CRISTOBALIT** in Trachyt, Auvergne, Frankreich.

**ERRIT u. PARSETTENSIT**, Alpe Parsettens, Val d'Err bei Tinzen, Graubünden, Schweiz.

**BLEIGLANZ-WÜRFEL** mit diagonal auf den Würfelflächen aufsitzen den Oktaedern, Ottawa, Oklahoma County, U. S. A. Interessante Einzelkristalle.

Reichhaltiges Lager von Mineralien aller Arten in guten Stücken.

*Ansichtssendung portofrei gegen freie Rücksendung.*

**Dipl.-Ing. WILLY HIRSCH, MÜNCHEN, FÜRSTENSTR. 22**

---

---

# THE AMERICAN MINERALOGIST

Journal of the Mineralogical Society of America

A monthly periodical devoted to articles on Mineralogy and allied sciences. Back volumes may be purchased at \$ 3.00 per volume. Membership in the Society is \$ 3.00 per year which includes subscription price to the current volume. Volumes in recent years have contained from 500 to 600 pages. Inquiries should be sent to the treasurer,

Dr. Waldemar T. Schaller, U. S. Geological Survey, Washington, D. C., U. S. A.

Other officers of the Society for 1931 are: President, Dr. A. H. Phillips (Princeton University); Vice-President, Dr. W. F. Foshag (National Museum, Washington, D. C.); Secretary, Dr. Frank R. Van Horn (Case School of Applied Science); Editor, Dr. W. F. Hunt (University of Michigan).

---

---

## Schweizerische Mineralogische u. Petrographische Mitteilungen

Herausgeberin: Schweiz. Mineralogische u. Petrographische Gesellschaft

Erscheinen halbjährlich in Heften mit 11—12 Druckbogen, unter Mitwirkung sämtlicher schweizerischer Mineralogen und Petrographen und der mineralogischen Universitätsinstitute und bringen Arbeiten aus dem Gesamtgebiet der Kristallographie, Mineralogie und Petrographie, mit besonderer Berücksichtigung der Alpen

### Bezugsbedingungen:

Für Mitglieder der Schweiz. Mineralogischen u. Petrographischen Gesellschaft gratis (Mitgliederbeitrag jährlich Fr. 20.—). Anmeldungen beim Kassier, Dr. Fr. de Quervain, Mineralogisches Institut, Sonneggstr. 5, Zürich

Abonnement pro Jahr (2 Hefte) Fr. 25.—

Anmeldungen beim Verlag A. G. Gebr. Leemann & Co., Zürich 2

Ältere Bände, soweit Vorrat, ebenda erhältlich

# Süddeutsche Mineralienzentrale

Dipl.-Ing. W. Maucher

**München 13 (Bayern) Schellingstraße 73.**

**Mineralien:** Schaustücke, Handstücke, lose Kristalle.

Geschlossene Sammlungen in jedem Umfang und nach jedem gewünschten Gesichtspunkt.

Insbesondere: Belegstücke für die verschiedenen Erscheinungsformen der Mineralien in den Sitzen wie: lottreuer Verband, partialorientierte Gruppen, Gleitgruppen; Absackstalaktiten, Flut- und Stauzonen, Innen- und Außengäste an Mineralkristallen, Ueberkrustungen, Umhüllungen, Ueberwachungen; Oberflächentexturen usw.

**Lagerstättenmaterial:** Einzelne Belegstücke und ganze Sammlungen aller wichtigeren Lagerstättentypen und der bekanntesten Vorkommen.

**Analysenmaterial:** Hüttenprodukte und Mineralien in reinen, ausgesuchten Stücken für Uebungen in Lötrohrprobierkunde, Probierkunde und anorganischer Chemie.

**Gesteine:** Handstücke der wichtigsten Gesteinsarten und Belegstücke für allgemeine Geologie.

**Versteinerungen:** Große Auswahl in Fossilien aller Formationen und Seltenheiten besonders aus dem Unterdevon des Hunsrücks und dem oberen Jura von Solnhofen-Eichstätt.

**Schmucksteine:** roh und geschliffen.

**Detektormineralien:** im Großen und einzeln. Woodmetall.

**Geologenhammer, Meisel, Härteskalen,  
Strichtafeln, Anlegegoniometer,  
Lötrohrbedarfsartikel.**

Ansichtssendungen franko gegen franko.



---

---

Aus den in dem

## Mineralogischen Semester-Verzeichnis Nr. 19

(erschieden im November 1930) genannten Mineralien empfehlen wir besonders die nachstehenden:

**Norwegen:** Cordieritpseudomorphosen; Hellandit und Haematit nach Ilmenit.

**Kola-Halbinsel:** Murmanit; Eukolith; Imandrit; Neptunit; Rinkolit; Uraninit; Arfvedsonit; Koronit; Ytthroorthit.

**Fergana, Rußland:** Tujamunit; Uzbekit.

**Tsumeb:** Große und mittlere Stufen **Mimetesit** mit guten, scharfen Kristallen: prachtvoll gefärbter **Zinkspat**; ausgezeichnete **Cerussit**stufen; **Tarnowitzit** und **Azurit**.

**Japan:** Vivianit und Apatit.

**Canada:** Wernerit (Skapolith) fluoreszierend.

**Bolivia:** Paravauxit.

**Brasilien:** Große **Aquamarinkristalle** grünlich und von prachtvoller blauer Farbe: **Atopit**.

### Für **Schaustufen von Mineralien**

verlange man Sonderangebot.

### Neue Sammlungen:

1. **Mineraliensammlung** nach „P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie“, zusammengestellt von Dr. L. R. Parker — vergl. **Kat. 18 III. Aufl.** S. 115 ff.
2. **Sammlung von 100 Holzkristallmodellen**, nach demselben Lehrbuch zusammengestellt und beschrieben von Dr. R. L. Parker — vergl. **Kat. 18 III. Aufl.** S. 118 ff. und **Sonderkatalog Nr. 30.**

Indikatoren zur Bestimmung des spezifischen Gewichts und von Brechungsindices.

## Dr. F. Krantz - Bonn a. Rhein

Gegr. 1833

Rheinisches Mineralien-Kontor

Gegr. 1833

---

---

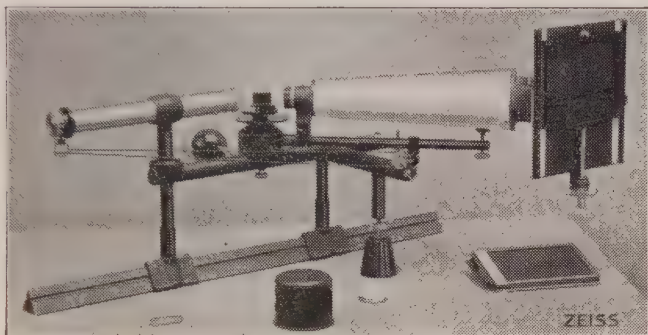
# ZEISS

## Spektrographen

in mineralogischen Instituten

geben wertvolle Aufschlüsse über die Zusammensetzung unbekannter erzführender Mineralien, deren chemische Analyse erheblich zeitraubender wäre, z. B. die des Mansfelder Kupferschiefers.

Siehe Chemie d. Erde 1930 5, S. 58–76, Metall u. Erz 1930/12, S. 316–319.



Druckschriften  
kostenfrei von



## Mineralien-Niederlage A. Jahn

Plauen i. V., Oberer Graben 9.

### Mineralien

Meteoriten,

Gesteine,

Dünnschliffe,

Fossilien,

Edelsteine, geschl.,

Kristallmodelle aus Glas

Einzelstücke, Sammlungen, Seltenheiten, Erzlagerstätten-  
belegstücke, Mineralien u. Gesteine für Laboratoriumszwecke.

Besonders zu empfehlen:

**Vollständige Sammlungen deutscher Graptolithen,  
zuverlässig bestimmt von E. Manck (ca. 175 Arten)**

Verzeichnisse über Neuerwerbungen kostenlos.

# Pfeiffer's

**Hochvakuumumpumpen**  
für Material-Untersuchungen durch  
Röntgenstrahlen

---

Neue Modelle von  
**Rotierenden Öl-Luftpumpen**

D. R. P.

Ansaugleistungen 0,3—250 cbm/St.

Vakua  $1-1.10^{-5}$  mm Hg.

---

**Quecksilber-Diffusionspumpen**

aus Stahl — D. R. P.

Endvakuum  $1.10^{-6}$  mm Hg.

---

**Vakuummeter ~ Photometer**  
**Funkeninduktoren**

bis 1000 mm Funkenlänge

---

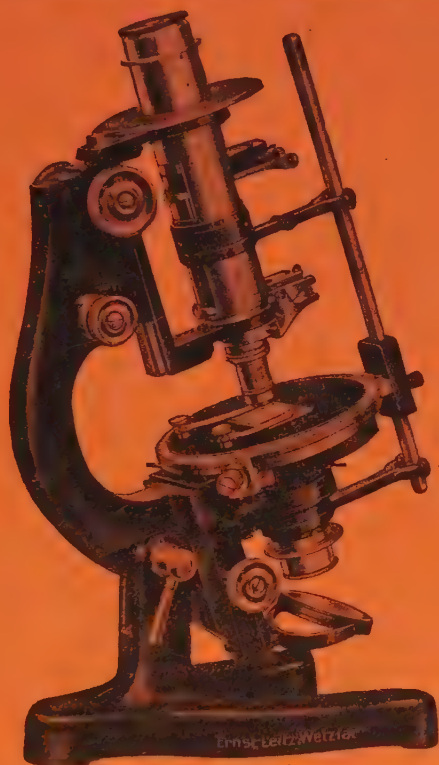
Physikalische und chemische Apparate  
für wissenschaftliche Zwecke

---

**Arthur Pfeiffer, Wetzlar 110**  
Fabrik physikalischer und chemischer Apparate  
Gegründet 1890

# Leitz

## POLARISATIONS-MIKROSKOPE



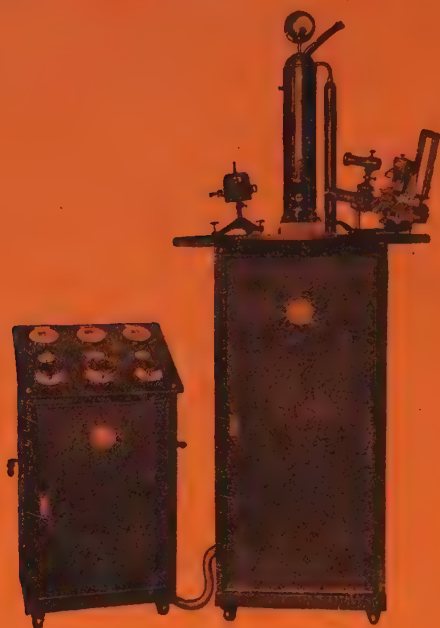
Ausrüstung für die  
Universal-Drehtisch-Methode  
**Projektions- und Demonstrationsapparate**  
**Integrationsstische** für das Shand'sche Analysenverfahren  
**Spaltmikrophotometer**

Fordern Sie kostenlos unsere Druckschriften

# Ernst Leitz, Wetzlar



# Seifert Röntgenapparate für die Mineralogie



## Spektroanalyt

der Spezialröntgenapparat für das  
Forschungslaboratorium mit dem hoch-  
spannungs- und strahlensicheren  
Röhrenturm

## Aufnahmegeräte

für Strukturaufnahmen nach Laue,  
Debye-Scherrer, Schiebold und Kästner

# **Rich. Seifert & Co**

## **Hamburg 13**

Röntgenapparate und Röntgenröhren  
sowie sämtliches Zubehör für die  
Grob- und Feinstrukturuntersuchung



Beigefügt eine Beilage vom Seemann-Laboratorium, Freiburg i. Br.,  
Rheinstr. 4.

Lippert & Co. G.m.b.H., Naumburg (Saale)

# Mitgliederverzeichnis

der

## Deutschen Mineralogischen Gesellschaft

nach dem Stande vom 10. Juli 1931

(Institute, Landesanstalten, Büchereien sind unter dem Namen der Stadt aufgeführt.)

---

### A. Ehrenmitglieder

1. **v. Laue, M.**, Dr., Prof., **Zehlendorf** (Wannseebahn), Albertinenstraße 17.
2. **Brögger, W. C.**, Dr., Professor, **Baekkelaget** b. Oslo (Norwegen).
3. **Miers, Sir A. H.**, Dr., Professor, 18, Aberdare Gardens, West Hampstead, **London N. W. 6.**
4. **Spencer, L. J.**, Dr., British Museum-Natural History, Mineral Dept., Cromwell Road, South Kensington, **London S. W. 7.**
5. **Sederholm, J. J.**, Dr., Professor, Direktor d. Geol. Landesanstalt, **Helsingfors**, Finland, Boulevardsgatan 29.

### B. Mitglieder

1. **Aachen** (Rhld.), Bibliothek der Technischen Hochschule, Wüllnerstraße.
2. **Aachen**, Mineralogisches Institut d. Techn. Hochschule, Wüllnerstraße 2.
3. **Adolf, Gustav**, Dr., Betriebsleiter, **Sondershausen**, Petersenschacht.
4. **Ahlfeld, F.**, Dr., Bergassessor, **Marburg**, Roserstraße 24<sup>1</sup>/<sub>2</sub>.
5. **Ahrens, Wilhelm**, Dr., Geolog. Landesanstalt, **Berlin N 4**, Invalidenstraße 44.

6. **Aminoff, G.**, Dr., Professor, **Stockholm 50** (Schweden), Riksmuseets mineralogiska avdelning.
7. **Andrée, K.**, Dr., Professor, **Königsberg i. Pr.**, Brahmstr. 19 I. r. (G.)
8. **Aranowski, Karl**, Lehrer, **Berlin-Neukölln**, Treptowerstr. 95/96.
9. **Arlt, H.**, Dr., Ministerialrat, **Berlin-Lichterfelde-Ost**, Berlinerstraße 43.
10. **Arschinoff** (Aršinov), **V.**, Professor, **Moskau, B.**, Institut f. angew. Mineralogie u. Petrographie, Ordinka 32.
11. **Aulich**, Prof. Dr., Studienrat a. d. Staatl. Hüttenschule, **Duisburg**, Prinz Albrechtstr. 33.
12. **Backlund, Helge**, Dr., Prof., **Upsala** (Schweden), Geol. Inst. (G.)
13. **Baier, Ernst**, Dr. phil., Assistent am mineralog. Institut der techn. Hochschule, **Berlin-Charlottenburg**, Bismarckstr. 25.
14. **Banerji, A. K.**, B. Sc., Assistant-Superintendent, Geolog. Survey of India, **Calcutta** (Indien).
15. **Bär, Adolf**, Dr., Oberst a. D., **Asch** C. S. R.
16. **Bär, Otto**, Dr., in Fa. Dr. C. Otto & Co., **Bochum**, Castropersstraße 92.
17. **Barry, Hans**, Bergrat, **Lautenthal** (Harz).
18. **Barth, T.**, Dr. phil., **Washington D. C.**, U. S. A., 2801 Upton Street, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington.
19. **Basel**, Mineralogisch-petrographisches Institut, Münsterplatz 6/7.
20. **Bechtolf, Valentin**, Dr., Studienrat, **Essen-Frintrop**, Schloßstraße 217.
21. **Becker, Hans**, Dr. phil., Privatdozent, Assistent am geolog. Institut der Universität, **Leipzig**, Emilienstr. 28 III.
22. **Becker, Walter**, Dr., **Hamburg 26**, Chapeaurougeweg 39 II.
23. **Bederke, E.**, Dr., Professor, Geolog. Institut der Universität, **Breslau 1**, Schuhbrücke 38/39.
24. **Beeckmann, Wilhelm**, Bergassessor, **Essen**, Friedrichstr. 2.
25. **Beeker, Willi**, Dr., **Aue** i. Erzgebirge, Metzschstr. 24.
26. **Beger, P. J.**, Dr., Professor, Mineralog. Institut d. Techn. Hochschule, **Hannover**, Callinstr. 12.
27. **Behrend, Fritz**, Dr., Privatdozent, **Berlin-Grunewald**, Charlottenbrunnerstr. 2.
28. **Belowsky, M.**, Dr., Professor, **Berlin N 4**, Invalidenstraße 43. (G.)
29. **Bendig, Maximiliane**, Dr. phil., **Berlin SW 61**, Yorkstr. 19.
30. **Berek, Max**, Dr., Professor, **Wetzlar** a. d. Lahn, Wuhlgraben 5.
31. **Berg, Georg**, Dr., Professor, Bergrat, **Berlin N 4**, Invalidenstraße 44.
32. **Berger, Willi**, **Magdeburg**, Breiter Weg 62/63.
33. **Bergmann, W.**, Dr.-Ing. e. h., Ilseder Hütte, Abtlg. Bergbau, **Groß-Ilsede** (Hannover).

34. **Bergt, W.**, Dr., Professor, **Leipzig-Entritzsch**, Delitzscher Str. 121. (G.)
35. **Berlin N 4**, Mineralog.-petrogr. Institut der Universität, Invalidenstr. 43.
36. **Berlin N 4**, Preussische geolog. Landesanstalt, Invalidenstr. 44.
37. **Berlin-Dahlem**, Kaiser Wilhelm Institut f. Silikatforschung, Faradayweg 16.
38. **Berlin-Charlottenburg**, Institut f. Mineralogie und Petrographie der Techn. Hochschule, Berlinerstr. 170.
39. **Berlin-Charlottenburg**, Metallhüttenmänn. Institut der Techn. Hochschule (Prof. Guertler), Hardenbergstr. 35.
40. **Berlin-Dahlem**, Staatl. Materialprüfungsamt, Unter d. Eichen 87.
41. **Bern** (Schweiz), Mineralog.-petrogr. Institut d. Univ., Bollwerk 10.
42. **Bernauer, F.**, Dr., Professor, Bergbauabtlg. d. Techn. Hochschule, **Charlottenburg**, Berlinerstr. 170.
43. **Biehl, Karl**, Dr., **Lengerich** i. Westf. 2, Pfalzstr. 33 III.
44. **Bindrich, Johannes**, Dr., **Frankenberg** i. Sachsen.
45. **Blanck, E.**, Dr., Prof., **Göttingen**, Wilh. Weberstr. 40. (G.)
46. **Bleibtreu, Karl**, Dr., **Oberkassel** (Siegkreis), Schulstraße. 20.
47. **Blittersdorf, Hellmut**, Dr., **Greifswald**, Mineralog. Inst. d. Univ.
48. **Boldirew, Anatoli K.**, Professor, **Leningrad**, Berginstitut 16.
49. **Bonn**, Geol.-paläontolog. Institut der Universität.
50. **Bonn**, Mineralog.-petrogr. Institut der Universität, Poppelsdorfer Schloß.
51. **Born, Axel**, Prof. Dr., **Charlottenburg**, Bergbauabteilung der Techn. Hochschule, Berlinerstr. 170.
52. **Bosscha, J.**, Dr. phil., **Clarens-Montreux** (Schweiz), Villa Dubochet 21.
53. **Bowman, H. L.**, Prof. Dr., Magdalen College, **Oxford** (England), 8 Fyfield Road.
54. **Brauns, R.**, Dr., Professor, Geh. Bergrat, **Bonn** a. Rhein, Endenicher Allee 50. (G.)
55. **Brendler, W.**, Dr., **Hamburg 23**, Marienthalerstr. 142. (G.)
56. **Breslau**, Mineralogisch-petrographisch. Institut d. Univ., Schuhbrücke 38/39.
57. **Brinkmann, Roland**, Dr., Professor, **Göttingen**, Geologisches Institut d. Univ.
58. **Brinkmann, Margarete**, Dr., **Göttingen**, Goldgraben 14.
59. **Broch, Olaf Anton**, Universitätsstipendiat, **Oslo**, Gabelsgat. 48.
60. **Bücking, H.**, Dr., Professor, Geh. Bergrat, **Heidelberg**, Ziegelhäuser Landstr. 39. (G.)
61. **Bujor**, Joneseu, Prof. Dr., Universität Czernowitz (Rumänien).
62. **Budapest VIII**, Magyar Nemzeti Museum, Mineralog. Abtg., Muzeum-Körut 16.



63. **Burri, Conrad**, Dr. phil., Privatdozent, **Zürich 6**, Sonneggstr. 5.
64. **Buschendorf, Fritz**, Dr.-Ing., **Clausthal-Zellerfeld I**, Bergakademie.
65. **Busz, K. E.**, Dr., **Bonn a. Rh.**, Schumannstr. 66.
66. **Calsow, Georg**, Dr. phil., **Jena**, Mineralog. Institut, Schillerstraße 12.
67. **Canaval, Rich.**, Dr., Hofrat, Berghauptmann, **Klagenfurt** in Kärnten, St. Ruprechtstr. 8. (G.)
68. **Cardoso, Gabriel Martin**, Professor, **Madrid** (Spanien), Marqués de Urquijo 3.
69. **Chemnitz i. Sa.**, Städt. Naturwissenschaftl. Sammlung im städt. Museum.
70. **Cheng, Chen-Wen**, c/o. Tay Miang Huat & Co., 16 Upper Circular Road, **Singapore**.
71. **Christa, Em.**, Dr., Professor, **Würzburg**, Rotkreuzstr. 9.
72. \***Chu, Chia-hua**, Dr., Geologe, **Kanton** (China), Universität.
73. **Chudoba, Karl**, Dr. phil., Privatdozent am mineralog.-petrogr. Institut der Universität, **Bonn**, Poppelsdorfer Schloß.
74. **Cissarz, Arnold**, Dr., Privatdozent, **Freiburg i. Br.**, Mineralog. Institut der Universität, Bertholdstr. 17.
75. **Correns, Carl W.**, Dr., Professor, **Rostock**, Mineralog. Institut Lützowstr. 7 II.
76. **Cöthen** (Anhalt), Städtisches Friedrichs-Polytechnikum (G).
77. **Czygan, Kurt**, Oberstudiendirektor, **Leipzig-R.**, Möbiusstr. 13.
78. **Darmstadt**, Hessische geolog. Landesanstalt, Paradeplatz 3.
79. **Darmstadt**, Institut f. Geologie u. techn. Gesteinskunde d. techn. Hochschule.
80. **Dannecker, Eugen**, Dr. phil., **Stockach** in Baden.
81. **Deubel, Fritz**, Dr., **Jena**, Kieshügel 5.
82. **Deutsche Chemische Gesellschaft**, Redaktion des Gmelin-Handbuches, **Berlin W 10**, Sigismundstr. 4.
83. **Deutsche Gesellschaft für Metallkunde** im Verein deutscher Ingenieure, **Berlin NW 7**, Friedr. Ebertstr. 27.
84. **Diehl, Otto**, Dr., Professor, Bergrat, Landesgeologe, **Darmstadt**, Inselstraße 44.
85. **Distler, Baron Fritz**, Dr., Hofrat, **Wien VIII**, Laudongasse 50. (G.)
86. **Dittler, Emil**, Dr., Professor, Mineralog. Institut d. Universität, **Wien I**, Ring des 12. Novembers 3.
87. **Dorn, Paul**, Dr. phil., Privatdozent, **Erlangen**, Mineral. Inst. der Universität.
88. **Drescher, Friedr. Karl**, Dr. phil., Professor, **Clausthal** (Harz), Bergakademie.
89. **Dresden**, Mineralog.-geolog. Museum, Zwinger.

90. **Easton, N. Wing**, Dr. T. W. h. c., Bergingenieur, **Rijswijk** (Z. H.) Holland, Geestbrugweg 50.
91. **v. Eckermann, H.**, Dr., Berg- u. Hütteningenieur, Privatdozent a. d. Universität Stockholm, **Edeby** b. Sparreholm, Schweden.
92. **Edelmann, F.**, Dipl.-Ing., Direktor der Mineralienniederlage der Bergakademie, **Freiberg** (Sa.), Brennhausgasse 14.
93. **Edelman, Fr. C. H.**, Konservator am geol. Inst. d. Universität, **Amsterdam**, Copernicusstraat 19.
94. **Ehrenberg, Hans**, Dr.-Ing., Bergassessor, Privatdoz. am Mineral. Institut d. Techn. Hochschule, **Aachen**, Wüllnerstr. 2.
95. **Eissner, Willy**, Dr. phil., Chemiker-Mineraloge b. d. I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Oppau, **Ludwigshafen a. Rh.**, Fichte-  
straße 18.
96. **Eitel, Wilhelm**, Dr., Professor, **Berlin-Dahlem**, Faradayweg 16.  
Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung.
97. **Endell, Kurd**, Dr., Professor, **Berlin-Steglitz**, Breite Str. 3.
98. **Eppler, W. Fr.**, Dr. phil., **Idar** (Nahe), p. Adr. Heinrich Menn.
99. **Erdmannsdörffer, O. H.**, Dr., Professor, Mineralog. Institut,  
**Heidelberg**, Hauptstr. 47/51, privat: Erwin Rhodestr. 10. (G.)
100. **Erlangen**, Mineralog. u. geolog. Institut d. Universität.
101. **Ernst, Emil**, Dr., Professor, **Münster i. W.**, Kanonengraben 17  
bzw. Mineralog. Institut d. Universität.
102. **Essener Bergschulverein e. V.**, **Essen**, Gutenbergstr. 47.
103. **Erans, John W.**, Dr., **London**, c. o. Geophysical Comp. Ltd.,  
62 London Wall. E. C. 2.
104. **Faber, Walter**, Dr., Assistent am Mineralog. Institut d. Berg-  
akademie, **Freiberg i. S.**,
105. **Fackert, Walter**, Dr., Vorsteher der Versuchsanstalt der Rassel-  
steiner Eisenwerksgesellschaft A.-G. Neuwied, **Neuwied**, Nagel-  
gasse 12.
106. **Fahrenhorst, J.**, Dr., Chemiker, **Ludwigshafen a. Rhein IV**,  
Wöhlerstr. 25.
107. **Fellinger, Robert**, Dr., **Berlin-Wilmersdorf**, Aschaffenburg-  
straße 5.
108. **Feng, Hsükuang**, Adresse z. Zt. unbekannt.
109. **Fischer, Georg**, Dr., Geologe an der Preuß. Geolog. Landes-  
anstalt. Privat: **Berlin-Wittenau**, Oranienburgerstr. 249.
110. **Fischer, Walther**, Dr.-Ing., Kustos am Staatl. Museum f.  
Mineralog., **Dresden A.**, Fürstenstr. 89 II.
111. **Flicker, Gerhard**, Studienrat, **Rendsburg**, Stromstr. 9.
112. **Flörke, W.**, Dr., Studienrat, **Gießen** (Hessen), Ludwig-  
straße 14 II.
113. **Frankfurt a. M.**, Mineralog. Institut der Universität, Robert  
Mayerstr. 6.

114. **Frebold, Georg**, Dr. phil. et rer. nat., Professor, **Hannover**, Heinrich Heinestr. 15I.
115. **Freiberg** i. Sa., Mineralog. Institut der Bergakademie, Brennhaushausgasse 14.
116. **Freiburg** i. Breisg., Mineralog. Institut d. Universität, Bertholdstraße 17.
117. **Freiburg** (Schweiz), Mineralog. Institut d. Universität.
118. **Friedrich, Othmar**, Ing., Assistent a. d. Techn. Hochschule, **Graz III**, Beethovenstr. 7I.
119. **Fromme, J.**, Dr., Apotheker u. Nahrungsmittelchemiker, **Egeln**, Reg.-Bez. Magdeburg.
120. **Fuess, R.**, Optische Werkstätte, **Berlin-Steglitz**, Düntherstr. 8.
121. **Fülöpp, Bela**, Dr., Senator, **Timisoara-Temesvár**, Bulv. Regina Maria 5.
122. **Gareiss, A.**, Dr., Professor am Realgymnasium, **Karlsbad** (C. S. R.). (G.)
123. **Geller, Adolf**, Dr., **Berlin N 4**, Invalidenstr. 44, Geolog. Landesanstalt.
124. **Geophysical Laboratory**, Carnegie Institut., **Washington D. C.** 2801 Upton Street.
125. **Gerber, Eduard**, Dr., Naturhist. Museum, **Bern** (Schweiz).
126. **Gießen**, Hessen, Mineralog. Institut der Universität.
127. **Gille, Fritz**, Dr., **Düsseldorf**, Kronprinzenstr. 59.
128. **Gisolf, W. F.**, Dr., **Bandoeng**, Java, (Niederl. Indien), Naar Dagoweg 94.
129. **Gisser, Anton**, Dr., **München 7**, Zweibrückenstr. 37I.
130. **Gliszczynski, Siegfried**, von. stud., **Berlin N 58**, Rhinowerstraße 2II.
131. **Goebel, Luise**, Dr., **Berlin N 4**, Invalidenstr. 43, Mineral. Inst.
132. **Götte, August**, Dr., Dipl.-Bergingenieur, **Clausthal** (Harz), Min. Inst. d. Bergakademie.
133. **Göttingen**, Universitätsbibliothek.
134. **Göttingen**, Mineralog. Institut der Universität.
135. **v. Goetze, Margarete**, Studienrätin, **Altona**, Bahrenfelder Kirchenweg 65.
136. **\*Goldschmidt, V.**, Dr., Professor, Geh. Hofrat, **Heidelberg**, Gaisbergstraße 9. (G.)
137. **Goldschmidt, V. M.**, Dr., Professor, **Göttingen**, Grüner Weg.
138. **Goßner, B.**, Dr., Prof., **München**, Mineralog. Institut d. Univ. Neuhauserstr. 51.
139. **Gottfried, Karl**, Dr., Privatdozent, **Berlin-Dahlem**, Faradayweg 16, K. W. Inst. f. Silikatforschung.
140. **Graz**, Geolog. Institut der Techn. Hochschule.

141. **Graz**, Mineralog.-petrogr. Institut d. Universität (Prof. Dr. Frz. Angel), Universitätsplatz 2 II.
142. **Greifswald**, Mineralog. Institut der Universität.
143. **Greiser, Georg**, Bergwerksbesitzer, **Hannover**, Fischerstr. 1.
144. **Grengg, R.**, Dr., Professor, Technische Hochschule, **Wien IV**, Karlsplatz.
145. **Grimm, H. G.**, Dr., Professor, **Heidelberg**, Beethovenstr. 5.
146. **Groß, Rudolf**, Dr., Professor, Mineralog. Institut der Universität, **Greifswald**.
147. **Grosser, Gottfried**, Assistent, **Dresden A 24**, Bismarckplatz 18, Miner. Inst. Techn. Hochsch.
148. **Grundey, Max**, Oberlandmesser u. Leiter des Oberschles. Museums, **Gleitwitz**, Oberschlesien.
149. **Gruner, John W.**, Dr., Professor, University of Minnesota Dept. of Geology & Mineralogy, **Minneapolis** (Minn.), U. S. A.
150. **Grutterink, J. A.**, Dr., Professor, Laboratorium voor Delfstofkunde. Technische Hoogeschool te **Delft** (Holland), auch: van Bleiswijkstraat 139.
151. **Gürich, G.**, Dr., Professor, **Hamburg**, Mineralog.-geolog. Staats-Institut, Lübecker Tor 22.
152. **\*v. Gwinner, Arthur**, Dr., Direktor der Deutschen Bank, **Berlin W 10**, Rauchstr. 1.
153. **Haas, J. O.**, Dr., Geologe, **Ouégoa**, Nouvelle Calédonie, France.
154. **Haase, M.**, Dr., Dipl.-Opt., **Jena**, Tautenburgerstr. 13.
155. **Habenicht**, Dr., Rechtsanwalt, **Plauen i. Vgtl.**, Neustadtplatz.
156. **Hadding, A.**, Dr., Dozent, **Lund** (Schweden), Mineralog.-geol. Institut.
157. **Hahn, Alexander**, **Idar a. d. Nahe**, Brunnengasse 1. (G.)
158. **Haitinger, Ludwig**, em. Direktor der österr. Gasglühlicht- und Elektrizitäts-Gesellschaft, **Weidling**, Nieder-Österreich, Villa Brunnenpark, Brandmayergasse 2. (G.)
159. **Halle a. S.**, Mineralog. Institut der Universität, Domstr. 5.
160. **Haller, Hans**, Dr. phil., Chemiker a. d. Preuß. geol. Landesanstalt, **Berlin N 4**, Invalidenstr. 44.
161. **Hamberg, Axel**, Dr., Professor, **Djursholm** bei Stockholm (Schweden).
162. **Hamburg**, Mineralog.-petrograph. Institut der Universität, **Hamburg 36**, Esplanade 1 c.
163. **Hamburg**, Staats- und Universitätsbibliothek, **Hamburg 1**, Speersort.
164. **Hannover**, Geolog. u. mineralog. Institut der Technischen Hochschule.
165. **Harada, Zyumpei**, Prof. Dr., Sappora-Japan, z. Zt., **Hamburg 36**, Esplanade 1 c, Min.-petr. Inst. d. Univers.



166. **Harrassowitz, H.**, Dr., Prof., **Gießen**, Ludwigstr. 30.
167. **Härtel, F.**, Dr., Geologe, **Leipzig**, Talstr. 35, Geolog. Landesanstalt.
168. **Hartwig, Wilhelm**, Dr., Assistent am Mineralog.-petrogr. Inst. der Univ., **Berlin N 4**, Invalidenstr. 43.
169. **Heide, Fritz**, Dr., Professor, **Jena**, Mineralog. Institut der Universität.
170. **Heidelberg**, Geolog.-paläontologisches Institut der Universität, Hauptstraße 52 II.
171. **Heidelberg**, Mineralog. Institut d. Universität, Hauptstr. 47/51.
172. **Heim, Fritz**, Dr., Regierungsgeologe, **Großhesselohe** bei München, Bahnhofstraße 2.
173. **Heineck, F.**, Dr., Oberstudiendirektor, **Wiesbaden**, Amselberg 2. (G.)
174. **Hellmers, Hans**, Dr., **Berlin N 4**, Invalidenstr. 44, Geol. Landesanstalt.
175. **Henglein, M.**, Dr., Professor, **Karlsruhe i. B.**, Kaiserallee 16.
176. **Hentsch, Johannes**, Studienrat, **Leipzig S 3**, Fockestr. 35 I r.
177. **Hentschel, Hans**, Dr., **Leipzig**, Kochstr. 51 IV.
178. **Herlinger, Erich**, Dr., **Berlin-Dahlem**, Werderstr. 26/0.
179. **Herre, Rudolf**, Dr. phil., Hilfsassistent, **Jena**, Riedstr. 1 III.
180. **Herrmann, Ernst**, Dr., **Berlin-Wilmersdorf**, Wegenerstr. 17.
181. **Herzenberg, R.**, Dr., **Oruro** (Bolivia), c/o. M. Hochschild & Cia. Casilla 23.
182. **Hesemann, Julius**, Dr.-Ing., Bergingenieur, **Berlin N 4**, Invalidenstr. 44.
183. **Heydrich, Karl**, Dr., Studienrat, **Hildburghausen**, Friedrichstraße 8. (G.)
184. **Heykes**, Dr., **Berlin N 4**, Invalidenstr. 44, Geol. Landesanstalt.
185. **Hibsch, J. E.**, Dr. rer. techn. h. c. Professor, **Wien XVIII 1**, Erndtgasse 26.
186. **Hildebrand, E.**, Dr. phil., **Braunschweig**, Wacholtzstr. 1.
187. **Hiller**, stud. rer. mont., **Kiel**, Lornsenstr. 32 II.
188. **Himmel, Hans**, Dr., Privatdozent, Assistent am mineralog. Institut von V. Goldschmidt, **Heidelberg**, Hauptstr. 48.
189. **Himmelbauer, A.**, Dr., Professor, Mineralog.-petrogr. Institut der Universität, **Wien I**, Ring des 12. Novembers 3. (G.)
190. **Himmelbauer, Friedrich**, Geologe, **München**, Äußere Prinzregentenstr. 38/o. I.
191. **Hirsch, Willy**, Dipl.-Bergingenieur, **München**, Fürstenstr. 22 I.
192. **Hirschi, H.**, Dr. phil., **Spiez** (Schweiz).
193. **Hlawatsch, Karl**, Dr., **Wien XIII 5**, Linzer Straße 456. (G.)
194. **Hoffmann, M. K.**, Dr. phil., Fabrikdirektor a. D., **Freiberg i. Sa.**, Winklerstr. 2.

195. **Hofmann, Friedrich**, Studienrat, **Altenburg** (Thür.), Fabrikstraße 38.
196. **Hohenheim** (Württemberg), Landwirtschaftliche Hochschule, Bibliothek.
197. **Holetz, Friedrich**, Dr., Professor, Deutsche Handelsakademie, **Aussig** a. d. Elbe (Č. S. R.).
198. **Holler, Kurt**, Dr., Assistent am geol.-mineralog. Institut der Techn. Hochschule, **Darmstadt**, Magdalenenstraße 8.
199. **Holzner, Julius**, Dr., Assistent am Mineralog.-petr. Institut der Universität, **Gießen**.
200. **Hoppe, W.**, Dr. phil., **Jena**, Prinzessinnengarten 4 (Geol. Landesuntersuchung).
201. **Hsieh, C. Y.**, Professor, Geologe der chinesischen Landesanstalt, **Peking**.
202. **Hugi, E.**, Dr., Professor, **Bern**, Schänzlistr. 47.
203. **Hummel, Karl**, Dr., Professor, **Gießen**, Georg Philipp Gailstraße 8.
204. **Hutchinson, A.**, Dr., Pembroke College, **Cambridge** (England).
205. **Huth, Willi**, Dr. phil., **Sofia** (Bulgarien), Deutsche Schule.
206. **Huttenlocher, Heinrich**, Dr., Privatdozent, **Bern**, Tannacherstraße 26.
207. **I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**, Zentralbibliothek, **Bitterfeld**.
208. **Innsbruck**, Geologisches Institut der Universität.
209. **Innsbruck**, Mineralog.-petrographisches Institut, Alte Universität.
210. **Ito, Teiichi**, Professor, Mineralogical Institution, Imperial University, **Tokyo** (Japan).
211. **Iwanoff, L.**, Prof., Berginstitut, **Dnjepropetrowsk** (U. d. S. S. R.), Mineralogisches Kabinett.
212. **Jacoby, Kurt**, **Leipzig**, Markgrafenstr. 4, i. Fa. Akademische Verlagsgesellschaft.
213. **Jahn, A.**, Apotheker, Mineralienhandlung, **Plauen** i. V. Oberer Graben 91.
214. **Jakob, Johann**, Dr., Professor, Mineral-petrograph. Institut d. eidgenössischen Techn. Hochschule, **Zürich**.
215. **Jacoby, Richard**, Dr., **Berlin NW 87**, Sickingenstr. 71, i. Fa. Osram G. m. b. H.
216. **Jena**, Gesellschaft für Mineralogie und Geologie.
217. **Jena**, Mineralogisches Institut der Universität, Schillerstr. 12.
218. **Johannsen, Albert**, Dr., Professor, Rosenwald Hall, University of Chicago, **Chicago** (Ill.), U. S. A.
219. **\*Johnsen, A.**, Dr., Professor, **Berlin N 4**, Invalidenstr. 43. Mineralog.-petrogr. Institut. (G.)

220. **Jones, R. William**, Dr., **London SV 7**, South Kensington, Geol. Department, Royal School of Mines., Dep. Imp. College of Science.
221. **Jung, Hermann**, Dr., Privatdozent, **Jena**, Mineral. Institut d. Universität, Schillerstr. 12.
222. **Kahrs, E.**, Dr., Direktor des Museums der Stadt Essen für Natur- u. Völkerkunde, **Essen**, Am Westbahnhof 2. (G.)
223. **Kaiser, E.**, Dr., Professor, Geh. Regierungsrat, Institut f. allgem. u. angewandte Geologie, **München**, Neuhauserstr. 51. (G.)
224. **Kalb, Georg Willi**, Dr., Professor, Mineralog.-geologisches Inst., **Köln**, Severinswall 38.
225. **Kali-Forschungsanstalt**, G. m. b. H., **Berlin SW 11**, Schönebergerstraße 5.
226. **v. Karabacek, Hans**, Ritter, Dr., Direktor, **Wien V**, Hauslabgasse 7. (G.)
227. **Kärgel, Walter**, Dr., Chemiker, **Berlin SO 36**, Bethanien Ufer 2.
228. **Karlsruhe i. B.**, Geolog.-mineralog. Institut d. Technischen Hochschule.
229. **Kasan** (Rußland), Mineralog. Institut der Staatsuniversität (Prof. Krotov).
230. **Kassel**, Reichsbahndirektion, Kölnische Str. 81.
231. **Kästner, Fritz**, Dr., **Leipzig N 24**, Stöckelstr. 58.
232. **Keil, Fritz**, Dr., **Oberhausen** (Rhld.), Kurze Straße 25 I.
233. **Kempff, H.**, Dr. med., **Leipzig W 33**, Demmeringstr. 45.
234. **Kessler, C. W., Söhne, Idar** (Rhld.), Hauptstraße 140.
235. **Kiel**, Mineralog. Institut der Universität, Schwanenweg 20 a.
236. **Killig, Franz**, Dr., **Degerhamn** (Öland, Schweden).
237. **Klemm, G.**, Dr., Professor, Oberberggrat, **Darmstadt** (Hessen). Wittmannstraße 15.
238. **Klemm, Richard**, Dr.-Ing., Dipl.-Ing., **Ludwigshafen a. Rh.** Gartenstadt Mundenheim, Eschenweg 13.
239. **Klingner, Fritz Erdmann**, Dr., **Salzderhelden** (Prov. Hannover).
240. **Klockmann, F.**, Dr., Professor, Geh. Reg.-Rat, **Aachen**, Lousbergstr. 3. (G.)
241. **Kluge, Robert**, Betriebsleiter, **Oelsburg**, Post Großilsede (Hann.).
242. **Koch, Leo**, Dr. phil., **Köln**, Geolog. Institut der Universität, Severinswall 38.
243. **Koechlin, Rud.**, Dr., Hofrat, **Wien V/1**, Siebenbrunneng. 29. (G.)
244. **Köhler, Alexander**, Dr., Dozent am Min.-petrogr. Institut d. Universität, **Wien I**, Ring des 12. Novembers 3.
245. **Köhler, Eberhard**, Dr., **Jena**, Johannesplatz 7.
246. **Kolbe, Ernst**, Dr. phil., Assistent am Mineralog. Institut der Universität, **Marburg**, Deutschhausstraße.

247. **Kolbeck, F.**, Dr. Dr. d. techn. Wiss. E. h., Professor, Geh. Berg-  
rat, **Freiberg** in Sachsen, Marienstr. 1. (G.)
248. **Kölbl, Leopold**, Dr., **Wien XVIII**, Hochschule für Bodenkultur
249. **Köln**, Geologisches Institut der Universität, Severinswall 38.
250. **Königsberg i. Pr.**, Geolog.-Paläontolog. Institut der Universität,  
Lange Reihe 4.
251. **Königsberg i. Pr.**, Min. Institut der Universität, Steindamm 6.
252. **Koenigsberger, J.**, Dr., Professor, **Freiburg** i. Br., Math.-phys.  
Institut d. Universität, Günterstalstr. 47. (G.)
253. **Körber, F.**, Dr. phil., Professor, Direktor des Kaiser-Wilhelm-  
Instituts für Eisenforschung, **Düsseldorf**, Gerhardstr. 135.
254. **Kordes, Ernst**, Dr., **Leipzig C 1**, Talstr. 38, Mineral. Institut  
d. Univers.
255. **Korn, Doris**, Dr., **Aachen**, Mineralog. Institut der Techni-  
schen Hochschule.
256. **Koref, Fritz**, Dr. phil., Osramgesellschaft G. m. b. H., **Berlin O 17**,  
Ehrenbergstr. 11—14.
257. **Korring, Ernst**, Dr., Studienrat, **Berlin-Karow**, Busonistr. 25.
258. **Kratzert, J.**, Dr., **Stettin**, Angermünderstr. 9.
259. **Kreutz, Stephan**, Dr., Professor der Universität **Krakau**  
(Polen), Wolska 17. (G.)
260. \***Krishnan, M. S. Ph.**, Dr., Assistant Superintendent, Geol.  
Survey of India, **Calcutta**, 27. Chowringhee.
261. **Krüger, Fr.**, Dr., Prof., **Greifswald**, Physikalisches Institut  
der Universität.
262. **Ktenas, Konstantin A.**, Professor, **Athen** (Griechenland),  
Akademiestr. 38.
263. **Küchler, H.**, Dr., Studienrat, **Sonneberg** (Thür.), Marienstr. 15.
264. **Kühlwein, Fritz Ludwig**, Dr.-Ing., Dipl.-Bergingenieur, Berg-  
assessor, **Charlottenburg 5**, Schloßstr. 60.
265. **Kühne, H.**, Dr., ordentl. Vorstandsmitglied d. I. G. Farben-  
industrie A. G., **Leverkusen** b. Köln.
266. **Kukuk, Paul**, Dr., Professor, Bergassessor a. D., **Bochum**,  
Berggewerkschaftskasse, Geolog. Abteilung.
267. **Kumm, A.**, Dr., Professor, **Braunschweig**, Mineralog.-geolog.  
Institut der Techn. Hochschule.
268. **Kunitz, Wilhelm**, Dr., **Halle a. S.**, Mineral. Institut d. Uni-  
versität, Domstr. 5; privat: Rainstr. 17.
269. **Kunz, George F.**, Dr., **New York**, U. S. A., 405. 5<sup>th</sup> Ave.
270. **Kupás, Jul.**, Städt. Notar, **Baia-Mare** (Nagybánya), Rumänien.
271. **Kurauchi, Ginjiro**, Bergingenieur, Assistent an der Impe-  
rial University, **Kyoto**, Japan.
272. **Kusche, A.**, **München**, Leopoldstraße 126I. (G.)
273. **Lameyer, Wilhelm**, Juwelier, **Hannover**, Georgstr. 26.



274. **Lang, Richard**, Dr., Professor, **München**, Kaulbachstr. 11 a.
275. **Laves, Fritz**, Dr., **Göttingen**, Miner. Inst. d. Univ.
276. **Lehmann, Emil**, Dr., Professor, **Gießen**, Mineral. Institut d. Universität.
277. **Lehmann, Walter**, Dr., **Hamburg 33**, Steilshoperstr. 45/47.
278. **Leiden** (Holland), Rijks Geologisch-Mineralogisch Museum, Garenmarkt 1 c.
279. **Leipzig**, Geolog.-palaeont. Institut der Universität, Talstr. 35 II.
280. **Leipzig**, Institut für Mineralogie und Petrographie, Talstr. 38.
281. **Leiss, Carl**, Dr. h. c., Optische und feinmechanische Werkstätte, **Berlin-Steglitz**, Stubenrauchplatz 1. (G.)
282. **Leitz, Ernst**, Optische Werke (Bücherei), **Wetzlar**.
283. **Leonhardt, Johannes**, Dr., Privatdozent, **Kiel**, Miner. Inst. d. Universität, Schwanenweg 20 a.
284. **Liebrecht, F.**, Dr., Geologe, **Lippstadt i. W.**, Wiedenbrücker Landstraße 5. (G.)
285. **Liesegang, Raphael E.**, Dr. h. c., **Frankfurt a. M.**, Schloßstr. 21.
286. **Lietz, Joachim**, Dr., **Altona**, Legienstr. 115.
287. **Limbrock, P. H.**, Missionar, **Larantuka** (Eiland Flores, Niederl. Ostindien), durch Missionsprokurator Steyl, Post Kaldenkirchen (Rhld.), Postfach 26.
288. **Linck, G.**, Dr., Dr. jur. h. c., Professor, Geh. Hofrat, **Jena**, Mineralog. Institut der Universität. (G.)
289. **Lindley, H. W.**, Dr. phil., **Berlin-Charlottenburg**, Min. Inst. d. Techn. Hochschule, Berlinerstr. 170.
290. **Loebe, R.**, Dr., Professor, **Waidmannslust** bei Berlin, Waidmannstr. 31.
291. **Löffler, Richard**, Dr., Bergrat, **Schwäbisch Gmünd**, Obere Zeiselbergstr. 11.
292. **Lotz, Heinrich**, Dr., Professor, Bergrat, **Berlin-Dahlem**, Ehrenbergstr. 17.
293. **Lotze, Reinhold**, Dr. phil., Ober-Regierungsrat, **Stuttgart**, Seestraße 78.
294. **Ludwig, Paul F.**, Weiszwasser O. L. i. Fa. Glasfabrik Weiszwasser.
295. **Machatschki, Felix**, Dr. phil., Prof., **Tübingen**, Mineral. Inst. der Universität.
296. **Mahl, Karl**, cand. rer. nat., **Karlsruhe**, Sofienstr. 152.
297. **Mainz**, Naturhistorisches Museum.
298. „**Maja**“, Berg- und Hüttenmänn. Verein, **Clausthal** (Harz), Sorge 800.
299. **Marburg**, Hessen, Mineralog. Institut der Universität.

300. **Marburg**, Hessen, Universitätsbibliothek.
301. **Marchet, Arthur**, Dr., Dozent am Mineral.-petrogr. Institut, **Wien I**, Ring des 12. Novembers 3.
302. **Maria-Laach**, Bibliothek der Abtei.
303. **v. Matuschka, Franz**, Graf, Dr., **Berlin-Schöneberg**, Innsbrucker Str. 44.
304. **Matveijeff, Constantin**, Dr., Professor, Ecole Polytechnique de **Sviordlovsk** (Oural), U. S. S. R.
305. **Mauritz, Béla**, Dr., Professor, **Budapest VIII**, Muzeum-Körut 4.
306. **Mc Caughey, Wm. J.**, Dr., Professor, Ohio State University, Dept. of Mineralogy, **Columbus** (Ohio), U. S. A.
307. **Mayer, F. K.**, Mineralog. Institut d. Univ., **Jena**, Schillerstr. 12 (privat: Lutherstr. 148).
308. **Meents, R. O.**, Bergingenieur, **Terrell** (Texas), U. S. A.
309. **Mehmel, Martin**, cand. chem., **Leipzig C I**, Mineral. Institut, Talstr. 38 (privat: Leipzig O 30, Mariannenstr. 64 IIr.
310. **Meier, Otto**, Dr., c/o. Aktiebolaget Elektrisk Malmletning, **Stockholm 16**, Postfach 1259
311. **Meigen, W.**, Dr., Professor, **Gießen**, Südanlage 16.
312. **Menzer, Georg**, stud. phil., **Berlin N 4**, Invalidenstr. 43 (Min. Institut).
313. **Michel, Herrmann**, Dr., **Wien I**, Burgring 7, Naturhist. Staatsmuseum.
314. **Möckel, Konrad**, Dr., Mittelschulprofessor, **Großpold** (Apol-dulde sus), Rumänien (Siebenbürgen).
315. **Moritz, Heinrich**, Dipl.-Berging. Mineral. Inst. d. Univ., **Freiburg i. Br.**, Bertholdstr. 17.
316. **Mügge, O.**, Dr., Professor, Geh. Bergrat, **Göttingen**, Wilhelm Weberstr. 9. (G.)
317. **Mühlen, von zur, L.**, Dr. phil., Geolog. Landesanstalt, **Berlin N 4**, Invalidenstr. 44.
318. **Müller, Heinrich**, Dr., Assistent am Min.-geol. Staatsinstitut, **Hamburg 5**, Lübeckerthor 22.
319. **Müller, Karl**, Dr., **Neckarsteinach**, Hirschhornerstraße.
320. **Müller, Peter**, Dr. **Jena**, Jansenstraße 30.
321. **Müller, Wilhelm**, Studienrat, **Dessau**, Moßstr. 22.
322. **München**, Bayer. Staatsbibliothek.
323. **München**, Mineralog. Staatssammlung, Neuhauserstr. 51.
324. **Nacken, R.**, Dr., Professor, **Frankfurt a. M.**, Beethovenstraße 22 II. (G.)
325. \***Naumann, M.**, Dr., Fabrikbesitzer, i. Fa. Serpentinsteinwarenfabrik R. Naumann, **Waldheim i. Sa.**

326. **Nieland, Hans**, Dr., Privatdozent, **Heidelberg**, Mineral. Inst. d. Univ., privat: Zeppelinstraße 26.
327. **Niggli, P.**, Dr., Professor, **Zürich 6**, Mineralog. Institut d. eidgen. Techn. Hochschule, Sonneggstr. 5.
328. **Nikoloff, Naum**, Professor für Mineralogie und Petrographie, **Sofia**, Mineral-petr. Institut der Universität.
329. **Noll, Walter**, Dr., **Göttingen**, Mineral. Inst. d. Universität.
330. \***Nottmeyer, Otto**, Dr.-Ing., Dipl.-Bergingenieur, **Bad Oeynhaus**, Wiesenstr. 23.
331. **Nugel, Karl**, Dr.-Ing., Assessor, Geschäftsführendes Vorstandsmitglied der Gesellsch. Deutscher Metallhütten- und Bergleute, **Berlin W 35**, Lützowstr. 89/90.
332. **Nürnberg**, Geolog. Sektion der Naturhistorischen Gesellschaft, Luitpoldhaus, Gewerbemuseumsplatz 4.
333. **Obermiller, Walther**, i. Fa. E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, **Stuttgart**, Johannesstr. 3a.
334. **O'Daniel, Herbert**, Dr., **München**, Arcisstraße, Mineralog.-geol. Institut der Technischen Hochschule.
335. **Oebbeke, K.**, Dr., Professor, Geh. Hofrat, **München**, Mineralog. Institut der Techn. Hochschule. (G.)
336. **Olsacher, Juan**, Dr., Assistent a. Mineral.-geol. Institut der Universität, **Cordoba** (Rep. Argentina).
337. **Pabisch, Heinrich**, Professor, **Wien VI**, Graspasse 5. (G.)
338. **Pabst, Adolf**, Student, Dept. of Geol. Sciences, Univ. of California, **Berkeley, Cal.**, U. S. A.
339. **Palache, Charles**, Professor an der Harvard Universität, **Cambridge, Mass.** U. S. A., Oxford Street, Department of Mineralogy and Petrography.
340. **Pardillo, Francisco**, Prof., Universität **Barcelona** (Spanien).
341. **Parker, Robert**, Dr., Mineral. Institut d. eidgen. Techn. Hochschule, **Zürich 6**, Sonneggstr. 5, privat Rotbuchstr. 8.
342. **Pastore, Franco**, Dr., Facultad de Ciencias Exactas, **Buenos Aires** (Argentinien), Calle Peru 222.
343. **Pauli, O.**, Dr., Studienrat, **Frankfurt a. M.**, Beethovenstr. 38I.
344. \***Petrascheck, W.**, Dr., Professor, montan. Hochschule **Leoben**.
345. **Petrow, Kurt**, Dr., Studienrat, **Spandau**, Straßburgerstr. 43.
346. **v. Philipsborn, Hellmut**, Dr., Professor, **Freiberg i. Sa.**, Miner. Institut d. Bergakademie, Brennhaugasse 14, Wohnung: Weisbachstr. 8.
347. **Phillips, J. Coles**, Dr., Corpus Christi College, **Cambridge** (England).
348. **Pietzsch, Kurt**, Dr., Landesgeologe, **Leipzig**, Talstr. 35.
349. **Plank, Anton**, Dr., **Bad Nauheim**, Ludwigstr. 15.
350. **Popoff, Boris**, Dr., Professor, **Riga**, Popoffstr. 8.

351. **Porsche, J.**, Dr., Professor am Staatsrealgymnasium, **Aussig** (C. S. R.), Große Wallstraße. (G.)
352. **Postelmann, Alfred**, Oberstudiendirektor, **Königsberg i. Pr.**, Hüfenallee 38/42.
353. **Prager, C.**, Berginspektor und Prokurist der Kaliwerke Niedersachsen, **Celle**, Rhegiusstr. 15.
354. **Preiswerk, H.**, Dr., Professor, **Basel**, Markircherstr. 7.
355. **Preuß, Ekkehard**, cand. mineral., **Jena**, Zenkerweg 7.
356. **Pulfrich, Max**, Dr., **Berlin-Steglitz**, Kleiststr. 21.
357. **Quensel, Percy D.**, Dr., Professor, **Stockholm**, Mineralogiska Institutionen, Stockholms Högskola, Drottninggatan 118.
358. **Raabe, Wilhelm**, Dr.-Ing., **Littfeld** (Kreis Siegen), Westfalen.
359. **Ramdohr, Paul**, Dr., Professor, Mineralog. Institut d. Techn. Hochschule **Aachen** (Rhld.), Wüllnerstr. 8.
360. **Rasch, Walther**, Dr., **Königsberg i. Pr.**, Mitteltragheim 8II.
361. **Ray, Suhrid, Kumar**, Ph. D., Professor, Indian School of Mines, **Dhanhab** (Government of India).
362. **Redlich, K. A.**, Dr., Professor, **Prag I**, Huzova 5.
363. **Reeh, Erich**, Dipl.-Bergingenieur, **Celle**, Bahnhofstr. 32.
364. **Rehwald, Gerhard**, Dipl.-Ing., **Bleicherode** (Südharz), Am Teich.
365. **Rein, Eduard**, **Chemnitz**, Annaberger Str. 10. (G.)
366. **Reinhard, M.**, Dr., Professor, **Basel**, Mineralog. Institut der Universität, Münsterplatz 6/7.
367. **Reinicke, R.**, Dr.-Ing., Dr. phil., **Planegg** b. München, Karlstraße 29.
368. **Reinisch, R.**, Dr., Professor, **Leipzig N 25**, Kielerstr. 79.
369. **Reuning, Ernst**, Dr., Privatdozent, **Gießen**, Wilhelmstr. 26.
370. **Reusch, Hermann**, Dr., Bergassessor, **Hervest-Dorsten** in Westfalen, Halternerstr. 130.
371. **Reuter, Aug.**, Dr., **Bad Homburg v. d. H.** (G.)
372. **Ries, A.**, Dr., Hochschulprofessor, **Freising** i. Bay., Lyzeum.
373. **Rimann, E.**, Dr., Professor, **Dresden-A. 24**, Mineralog.-geolog. Institut d. techn. Hochschule, Bismarckplatz. (G.)
374. **Rinne, F.**, Dr., Dr.-Ing. e. h., Professor, Geh. Reg.-Rat u. Geh. Hofrat, **Freiburg-Günterstal**, Rehhag 21 (G.)
375. **Rintisch, W.**, Dipl.-Ing., **Oruro** (Bolivia), Casilla 154 Cerminera S. A.
376. **Ritter, Fritz**, Zahnarzt, **Hildesheim**, Goslarsche Str. 6.
377. **Rösch, Siegfried**, Dr. phil., Privatdozent, **Leipzig**, Mineralog. Institut, Talstr. 38.
378. **Rose, H.**, Dr., Professor, Mineralogisches Institut, **Hamburg 36**, Esplanade 1 c, Privat: **Hamburg 17**, Parkallee 4I.



379. **Rostock**, Mineral.-Geolog. Institut d. Universität, Wismarsche-  
straße 8.
380. **Röth, Hermann**, Professor an d. Oberrealschule, **Heidelberg**,  
Gabelacker 1.
381. **Rüger, Ludwig**, Dr., Professor, **Heidelberg**, Werderstr. 3.
382. **Salman, Hermann**, Dr., Privatdozent, **Aachen**, Aurelius-  
straße 33.
383. **Salomon-Calvi, W.**, Dr., Professor, Geh. Hofrat, **Heidelberg**,  
Geolog. Institut d. Univ., Hauptstraße. (G.)
384. **de la Sauce, Wilhelm**, Dr.-Ing., Bergassessor, Geschäftsführer  
des Mitteldeutschen Braunkohlensyndikats, **Halle a. S.**, Riebeck-  
platz 4.
385. **Sauer, A.**, Dr., Professor, **Stuttgart**, Technische Hochschule.
386. **Schaefer, W.**, Dr., Studienrat, **Berlin N 113**, Bornholmerstr. 6.
387. **Schaller, Waldemar T.**, Dr., **Washington D. C.**, U. S. A., Dept.  
of the Interior. Geological Survey.
388. **Scheffer, L.**, Bergassessor, **Paris 9<sup>e</sup>**, verzogen unbek.
389. **Scheibler, Adolf**, i. Fa. Scheibler u. Co., **Crefeld**, Roonstr. 81.
390. **Scheumann, K. H.**, Dr., Professor, **Leipzig**, Talstr. 38, Min.  
Institut d. Universität.
391. **Schiebold, E.**, Dr., Professor, **Leipzig**, Talstr. 38, Mineralog.  
Institut.
392. **Schiener, Alfred**, Demonstrator am Mineralog.-petrographi-  
schen Institut d. Universität **Wien**.
393. **Schildbach, Julie, Marienbad** (Č. S. R.), Goethehaus. (G.)
394. **Schloßmacher, K.**, Dr., Professor, **Königsberg i. Pr.**, Mineral.  
Institut der Universität, Steindamm 6.
395. **Schmid, Erich**, Dr., K. W.-Institut für Metallforschung, **Berlin-  
Dahlem**, Unter den Eichen 87.
396. **Schmidt, Kurt**, Dr., Studienrat, **Schleiz**, Hoferstraße.
397. **Schmidt, Walter**, Dr. phil., Professor, **Berlin-Charlottenburg**,  
Mineralog.-petrogr. Inst. d. Techn. Hochschule Berlinerstr. 170.
398. **Schnarrenberger, C.**, Dr., Oberbergat, **Freiburg i. Br.**, Eisen-  
bahnstr. 62 a.
399. **Schneiderhöhn, Hans**, Dr., Professor, **Freiburg i. Br.**, Mine-  
ralogisches Institut der Universität, Burgunderstr. 30.
400. **Schöppe, W.**, Dr.-Ing., Bergdirektor, **Wien VI**, Gumpendorfer-  
straße 8.
401. **Schott und Genossen**, Glaswerk, **Jena**.
402. **Schreiter, Rudolf**, Dr., Professor, **Freiberg i. Sa.**, Erbsche-  
straße 17.
403. **Schröder, Alfred**, Dr., **Hamburg**, Ackermannstr. 2 II.
404. **Schröder, Max E. V.**, Dr., Bergat, **Gera-R.**, Bismarckstr. 5 II.

405. *Schumacher, Friedr.*, Dr.-Ing., Professor, **Freiberg i. Sa.**,  
Wohnung: Jägerstr. 13, Geolog. Inst. d. Bergakademie.
406. *Schwalbe, Alfred*, Dr., **Eisenach**, Nordstr. 2.
407. *Schwantke, Arthur*, Dr., Professor, **Marburg** Hessen, Mineral.  
Institut der Universität. (G.)
408. \**Schwarzmann, Max*, Dr., Professor, **Karlsruhe** in Baden,  
Gartenstr. 32. (G.)
409. *Schwinner, R.*, Dr. phil., Professor für Geologie, **Graz**, Schiller-  
straße 5.
410. *Seebach, Max P. W.*, Dr., **Leipzig-Co.**, Elisenstr. 154. (G.)
411. *Seemann, R.*, Dr. phil., Konservator an der staatl. Naturalien-  
sammlung, **Stuttgart**.
412. *Seidl, Erich*, Dr.-Ing. **Berlin-Westend**, Tapiau-Allee 6.
413. *Seifert, Hans*, Dr., Privatdozent, Assistent am Mineralog. Inst.,  
**Berlin N 4**, Invalidenstr. 43.
414. *Seifert, Richard*, Ingenieur und Fabrikbesitzer, **Hamburg 13**,  
Behnstraße 7—11.
415. *Sigmund, Alois*, Dr., Vorstand der mineralog. Abtlg. d. st.  
Landesmuseums Joanneum in **Graz**, Raubergasse 10.
416. *Silberstein, Georg*, **Berlin NW 40**, Calvinstr. 3.
417. *Simon, Wilhelm*, Dr. **Hamburg**, Wartenau 7.
418. *Sociedad Científica Argentina*, **Buenos Aires**, Cevallos 269.
419. *Soellner, J.*, Dr., Professor, **Freiburg i. Br.**, Kartäuserstr. 83. (G.)
420. *Sommer, M.*, Dr., Studienrat, **Marienberg i. Sa.**, Ratsstr. 9.
421. *Spangenberg, K.*, Dr., Prof., **Breslau**, Schuhbrücke 38/39.
422. *Stanciu, Victor*, Dr., Professor für Mineralogie und Petro-  
graphie an der Universität **Cluj** (Klausenburg), Rumänien,  
Str. Regele Ferdinand 44.
423. *Stark, Michael*, Dr., Professor, **Praha** (Č. S. R.), Vinična 3. (G.)
424. *Steinhoff, Eduard*, Dr. phil., Leiter des Labor. d. Fa. Aug.  
Klönne, Priv.-Doz. a. d. Technischen Hochschule Braunschweig,  
**Braunschweig**, Am Wendenwehr 5.
425. *Steinmetz, H.*, Dr., Professor, **München 2 NW**, Techn. Hoch-  
schule, Arcisstr. 21.
426. *Stille, H.*, Dr., Professor, **Göttingen**, Geolog. Institut.
427. *Stöber, F.*, Dr., Professor, **Berlin-Schlachtensee**, Adalbertstr. 31.
428. *Stoicovici, Eugen*, Diplomehemiker, **Cluj** (Klausenburg) Ru-  
mänien) Mineral. Inst. d. Universität.
429. *Stoklossa, H. Georg*, Dr. phil., Assistent am Mineralogischen  
Institut, **Breslau 10**, Lehmdamm 22 (Gths.).
430. *Stolley, E.*, Professor, Dr., **Braunschweig**, Mineralog. u. geol.  
Institut, Techn. Hochschule.
431. *Storz, Max*, Dr., Privatdozent für Geologie, **München**, Neu-  
hauserstr. 51.

432. **Streckeisen, Albert**, Dr., Professor, Laboratul de Mineralogie, Scoala Politehnică, **Bucuresti** (Rumänien), Calea Grivitei 132.
433. **Stremme, H.**, Dr., Professor, **Danzig-Langfuhr**, Geolog. Institut der techn. Hochschule.
434. **Stützel, Helmut**, cand. rer. nat., **Godesberg a. Rh.**, Heerstr. 54.
435. **Stutzer, O.**, Dr., Professor, **Freiberg i. S.**, Bergakademie.
436. **Sudhaus, Käthe**, Dr., Studienrat, **Frankfurt a. O.**, Wildenbruchstr. 14 II.
437. **Süß, Johannes**, Dr., Studienrat, **Dresden-A. 21**, Schaufußstraße 30 c II.
438. **Sustschinsky, Peter**, Dr., Professor, **Novotscherkassk** (Rußland), Mineralog. Institut, Polytechnikum, Techn. Hochschule.
439. **v. Szentpétery, Sigmund**, Dr., Professor, Universität **Szeged** (Ungarn), Tisza Lajos Körút 6.
440. **Tammann, G.**, Dr., Professor, Geh. Reg.-Rat, **Göttingen**, Schillerstr. 26.
441. **Taubert, E.**, Dr., Studienrat, **Dessau**, Goethestr. 17. (G.)
442. **Terpstra, P.**, Dr., **Groningen** (Holland), Emmasingel 7.
443. **Tertsch, Herm.**, Dr., Landesschulinspektor, **Wien XIV**, Rein-dorf-gasse 37. (G.)
444. **Tetzner, Arno**, Dr., Assistent am Institut f. Mineralogie und Lötrohrprobierkunde der Bergakademie, **Freiberg i. Sa.**
445. \***Thost, R.**, Dr., **Berlin W 35**, Schöneberger Ufer 12 a. (G.)
446. **Tilley, Cecil E.**, Professor, Sedgwick Museum, **Cambridge**, England.
447. **Tokody, László**, Dr., Adjunkt an der Technischen Hochschule. **Budapest I**, Muegyeten.
448. **Tröger, E.**, Dr., Dipl.-Bergingenieur, Privatdozent, Mineralog. Institut der techn. Hochschule, **Dresden-A. 24**, Bismarckplatz.
449. **Trömel, Gerhard**, Dr., **Düsseldorf-Oberkassel**, Markgrafenstraße 62.
450. **Trondhjem** (Norwegen), Geolog. Institut, Techn. Hochschule.
451. **Trübsbach, Carl Julius**, Dr., **Chemnitz-Furth** (Sa.), Haus Trübsbach 82.
452. **Tübingen**, Mineralogisches Institut der Universität.
453. **Tübingen**, Universitätsbibliothek.
454. **Ulrich, Fr.**, Dr., Dozent am Min.-petrogr. Institut der Karls-Universität, **Praz II**, (Č. S. R.), Albertor 6 I.
455. **Umrath, Wilhelm**, **Graz III**, Hochsteing. 59. (G.)
456. **Utrecht**, Mineral.-geol. Institut d. Universität, Ganzenmarkt 32.
457. **Valeton, J. J. P.**, Dr., Professor, **Würzburg**, Pleichertorstr. 34.
458. **Vendl, Aladár**, Dr., Professor f. Mineralogie u. Geologie a. d. Techn. Hochschule, **Budapest I**, Rezeda utca 7.



459. **Vendl, Miklos**, Dr., Professor, **Sopron**, Kgl. Ungar. montanist. Hochschule, Mineral-geol. Institut.
460. **Vernadsky, W.**, Professor, Akademie der Wissenschaften, Mineralog. Museum, **Leningrad**, Wassili Ostrow 7, Linie 2.
461. **Vielmetter, Richard**, Dr., **Hachenburg** (Westerwald), Postfach 30.
462. **Vageningen** (Holland), Geolog. Inst. d. Landbouw Hoogeschool.
463. **Wahl, Walter**, Dr., Professor der Chemie, **Helsingfors** (Finnland), Mariegatan 7.
464. **Waitz, Paul**, Dr., Tacuba D. F., Calle Parthenon, **Mexico** (Mexico).
465. **Weber, Leonhard**, Dr., Professor, Mineralog. Institut der Universität, **Freiburg** (Schweiz), Schönberg 40.
466. **Weber, Maximilian**, Dr., Professor, **München**, Petrograph. Institut der Universität, Neuhauserstr. 51. (G.)
467. **Weg, Max**, Verlagsbuchhändler, **Leipzig C 1**, Königstr. 3. (G.)
468. **Weigand, W.**, **Berlin-Wilmersdorf**, Landauerstr. 1.
469. **Weigel, O.**, Dr., Professor, **Marburg** (Hessen), Mineralog. Institut.
470. **Weikert, Karl**, **Berlin-Friedenau**, Stubenrauchstr. 52.
471. **Weise, Curt**, Dr., **Stolzenhagen-Kratzwieck** b. Stettin, Eisenportlandzementwerk d. Hütte Kraft.
472. **Wellhöfer, Bernhard**, Dr., Comision geologica Jag. petr. fisc., **Chubut** (Argentinien).
473. **Wendekamm, Karl**, Dr., **Leipzig C 1**, Posadowskylanlage 3I, bei Grunert.
474. **Wenzel, Alfred**, Dr., Oberstudienrat, **Lüneburg**, Lünerweg 12.
475. **Werner, Heinrich**, Bergrat, **Celle** (Hann.), Bahnhofstr. 30II.
476. **Wernicke, Friedrich**, Dipl.-Ing., **Leipzig C 1**, Talstraße 35, Geolog. Landesamt.
477. **Wetzel, W.**, Dr., Professor, **Kiel**, Düppelstraße 71.
478. **Wien**, Mineralog.-petrograph. Institut der Universität, **Wien I**, Ring des 12. Novembers 3.
479. **Wien**, Mineralog.-petrogr. Abteilung des naturhist. Museums, **Wien I**, Burggring 7.
480. **Wilke-Dörfurt, E.**, Dr., Professor für Chemie an der Techn. Hochschule, **Stuttgart**, Stafflenbergstr. 2II.
481. **Willmann, Karl**, Dr., **Wiesbaden**, Döztzheimerstr. 60.
482. **Winkel, R.**, G. m. b. H., **Göttingen**.
483. **Witteborg, Werner**, stud. phil., **Wuppertal-Barmen**, Schwartnerstraße 11.
484. **v. Wolff, F.**, Dr., Professor, **Halle a. S.**, Mineralog. Institut, Domstraße 5. (G.)
485. **Wolff, John E.**, Professor, **Pasadena** (Californien, U. S. A.), 360 South Grand Ave.



486. **Würzburg**, Mineralog.-geolog. Institut der Universität.  
 487. **Yzerman, R.**, cand. geol., **Utrecht**, Nachtegaalstr. 54.  
 488. **Zaleski, Stanislaus**, cand. chem., Burgrichter, **Skarzysko-Kamienna**, Wojewodschaft Kielce, Polen.  
 489. **Zedlitz, Otto**, Dr., Assistent am mineralog. Institut, **Tübingen**, Universität, Hölderlinstr. 29.  
 490. **Carl Zeiss**, Fa. Optische Werkstätte, **Jena**, Abteil. Bibliothek.  
 491. **Zocher, Hans**, Dr. phil., Prof., **Prag** (Bubeneč), Terronska 697.  
 492. **Zückert, Richard**, Dr.-Ing., Bergingenieur, **Budweis** (Č. S. R.), Gerstenerstr. 319.  
 493. **Zürich**, Mineralog. Inst. der Techn. Hochschule Sonneggstr. 5.

---

(\* bezeichnet lebenslängliche, (G.) im Gründungsjahr eingetretene Mitglieder.)

---

**Änderungen** der **Anschrift** und Fehler in diesem Verzeichnis wolle man dem Schriftführer, Herrn Professor Dr. **H. von Philipsborn**, Freiberg i. Sa., Mineral. Inst., Bergakademie, **sofort** mitteilen.

---

### **Zahlungen** bitten wir zu richten:

An den **Schatzmeister** der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft:  
 Herrn Dr. **R. Thost**, **Berlin W 35**, Schöneberger Ufer 12<sup>a</sup>

oder

An die **Deutsche Mineralogische Gesellschaft**, **Berlin W 35**,  
**Postscheckkonto** Berlin NW 7 Nr. 112678

oder

**Bankkonto** Nr. 10666 bei der Dresdner Bank, Wechselstube B, **Berlin W 9**, Potsdamer Str. 20.

An den **Schatzmeister** wolle man auch alle Anfragen über Preis und Bezug von **älteren Jahrgängen der „Fortschritte“** richten.

---

Der Vorstand ist zur Zeit wie folgt zusammengesetzt:

Vorsitzender: Prof. Dr. **W. Eitel**, Berlin.

I. Stellvertreter: Prof. Dr. **O. Weigel**, Marburg.

II. Stellvertreter: Prof. Dr. **H. Rose**, Hamburg.

Schatzmeister: Dr. **R. Thost**, Berlin.

Schriftführer: Prof. Dr. **H. v. Philipsborn**, Freiberg i. Sa.

Redakteur der „Fortschritte“: Prof. Dr. **W. Eitel**, Berlin-Dahlem.

---

Der wissenschaftliche Beirat besteht zur Zeit aus folgenden Herren:

1. Geh. Bergrat Prof. Dr. **O. Mügge**, Göttingen.

2. Professor Dr. **P. Niggli**, Zürich.

3. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **Fr. Rinne**, Freiburg i. Br.

4. Prof. Dr. **A. Johnsen**, Berlin.

---



# Auszug aus der Satzung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft (E. V.)

Die Deutsche Mineralogische Gesellschaft sucht die Mineralogie, Kristallographie und Petrographie in Forschung und Lehre zu fördern, besonders auch die wissenschaftlichen Beziehungen ihrer Mitglieder zu pflegen. Alljährlich veranstaltet sie eine Versammlung mit Vorträgen, Berichten und Exkursionen; ferner gibt sie als eigenes Organ die Zeitschrift „Fortschritte der Mineralogie usw.“ heraus. Die älteren Bände stehen den Mitgliedern zu Vorzugspreisen zur Verfügung. Diese umfangreiche Veröffentlichung bringt hauptsächlich Darstellungen der Fortschritte, die auf verschiedenen Teilgebieten in der letzten Zeit gemacht worden sind, und wird den Mitgliedern unentgeltlich übersandt. Der Jahresbeitrag beträgt gegenwärtig 10 RM.

Der Vorstand besteht zurzeit aus folgenden Herren:

Vorsitzender: Prof. Dr. **W. Eitel**, Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Faradayweg 16

I. Stellvertreter: Prof. Dr. **O. Weigel**, Marburg a. L., Miner.-Petrogr. Inst. d. Universität

II. Stellvertreter: Prof. Dr. **H. Rose**, Hamburg 36, Miner.-Petrogr. Inst. d. Universität, Esplanade 1c

Schriftführer: Prof. Dr. **H. von Philipsborn**, Freiberg i. Sa., Miner. Inst. d. Bergakademie

Schatzmeister: Dr. **R. Thost**, Berlin W 35, Schöneberger Ufer 12 a.

Zahlungen sind zu richten an den Schatzmeister, oder an die **Deutsche Mineralogische Gesellschaft, Berlin W 35,**

**Postscheckkonto** Berlin NW 7, Nr. 112 678, oder

**Bankkonto** Nr. 10 666 bei der Dresdner Bank, Wechselstube B, Berlin W 9, Potsdamerstr. 20.

## Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie.

Herausgegeben im Auftrag der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft  
von

Prof. Dr. **G. Linck**, Jena (Bd. 1—6)

Prof. Dr. **A. Johnsen**, Berlin (Bd. 7—10), Prof. Dr. **W. Eitel**,  
Berlin (ab Bd. 10)

Band 1.	Mit 53 Abbild. im Text.	IV, 290 S. gr. 8°	1911	9.—	
Band 2.	Mit 23 Abbild. im Text.	IV, 304 S. gr. 8°	1912	10.50	
Band 3.	Mit 26 Abbild. im Text.	IV, 320 S. gr. 8°	1913	10.—	
Band 4.	Mit 23 Abbild. im Text.	IV, 384 S. gr. 8°	1914	12.50	
Band 5.	Mit 43 Abbild. im Text.	III, 324 S. gr. 8°	1916	11.50	
Band 6.	Mit 46 Abbild. im Text.	IV, 245 S. gr. 8°	1920	8.—	
Band 7.	Mit 23 Abbild. im Text.	XI, 480 S. gr. 8°	1922	12.50	
Band 8.	Mit 33 Abbild. im Text.	III, 234 S. gr. 8°	1923	8.—	
Band 9.	Mit 17 Abbild. im Text.	III, 411 S. gr. 8°	1924	14.—	
Band 10.	Mit 69 Abbild. im Text.	III, 310 S. gr. 8°	1925	14.—	
Band 11.	Mit 72 Abbild. im Text u. auf 1 Tafel.	III, 358 S. gr. 8°	1927	17.—	
Band 12.	Mit 66 Abbild. i. Text u. 1 Porträttafel (G. Linck).	IV, 336 S. gr. 8°	1927	20.—	
Band 13.	Mit 103 Abbild. im Text.	IV, 320 S. gr. 8°	1929	20.—	
Band 14.	Teil 1.	IV, 74 S. gr. 8°	1929	5.—	
Band 14.	Teil 2.	Mit 37 Abbild. u. 6 Tabellen.	IV, 217 S. gr. 8°	1930	15.—
Band 15.	Teil 1.	Mit 1 Abbild. im Text.	III, 72 S. gr. 8°	1931	5.—

*Mitglieder der D. M. G. erhalten die Bände zu Vorzugspreisen.*